

R. 2702

x-54-200760-5

Tesis I-7

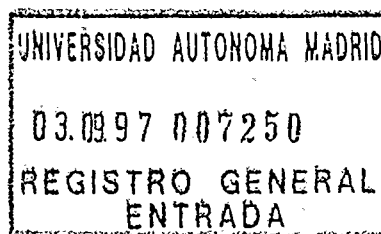
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INFORMÁTICA

Departamento de Ingeniería Informática



**ESTUDIO DE PROCESOS DE CRISTALIZACIÓN
EN LÁMINAS DE SILICIO AMORFO
Y MICROCRISTALINO**



TESIS DOCTORAL

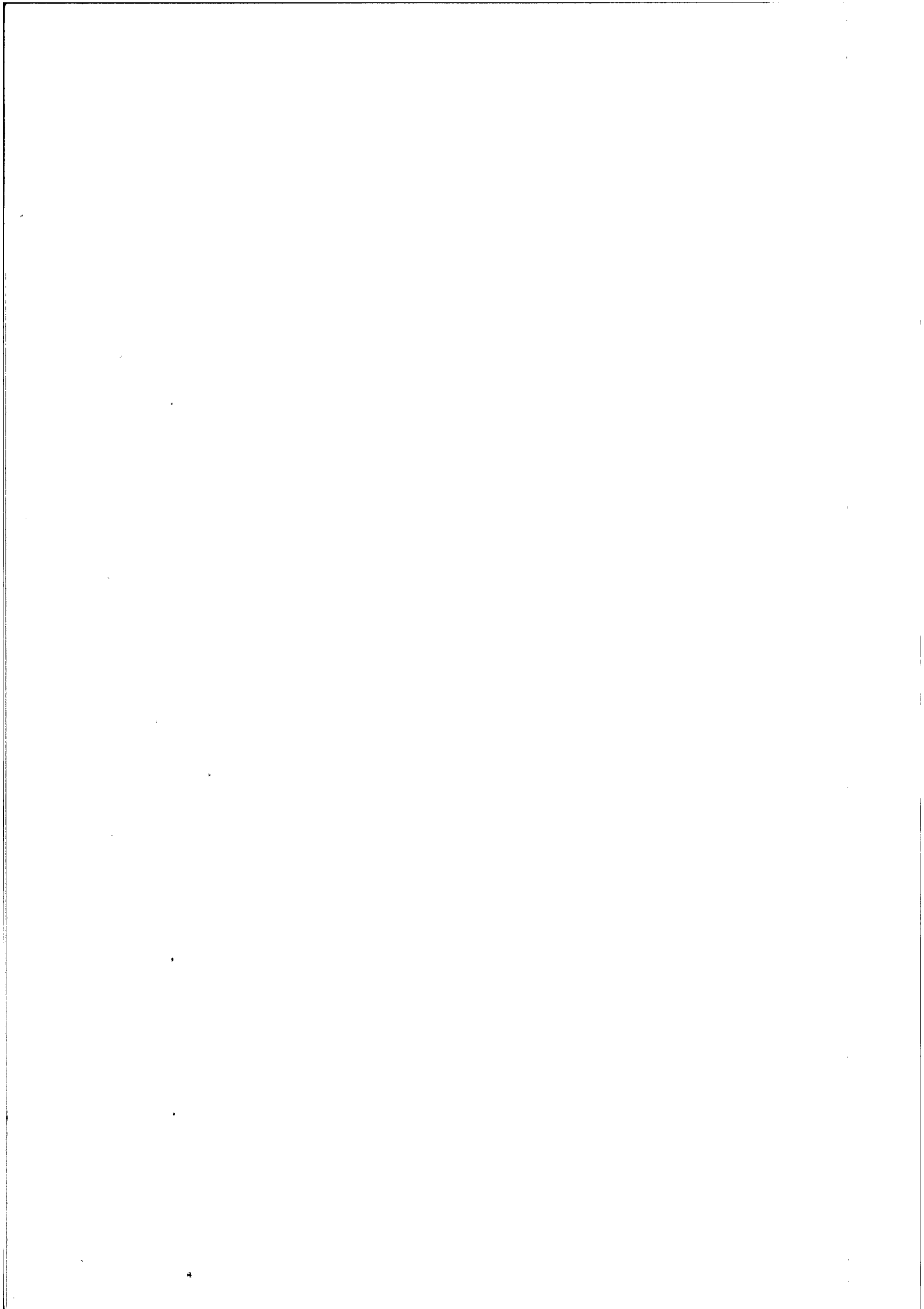
Memoria del trabajo presentado por

Susana Holgado González-Guerrero

para optar al grado de Doctora en Ingeniería Informática

Director: Dr. Javier Martínez Rodríguez

Madrid, Septiembre 1997

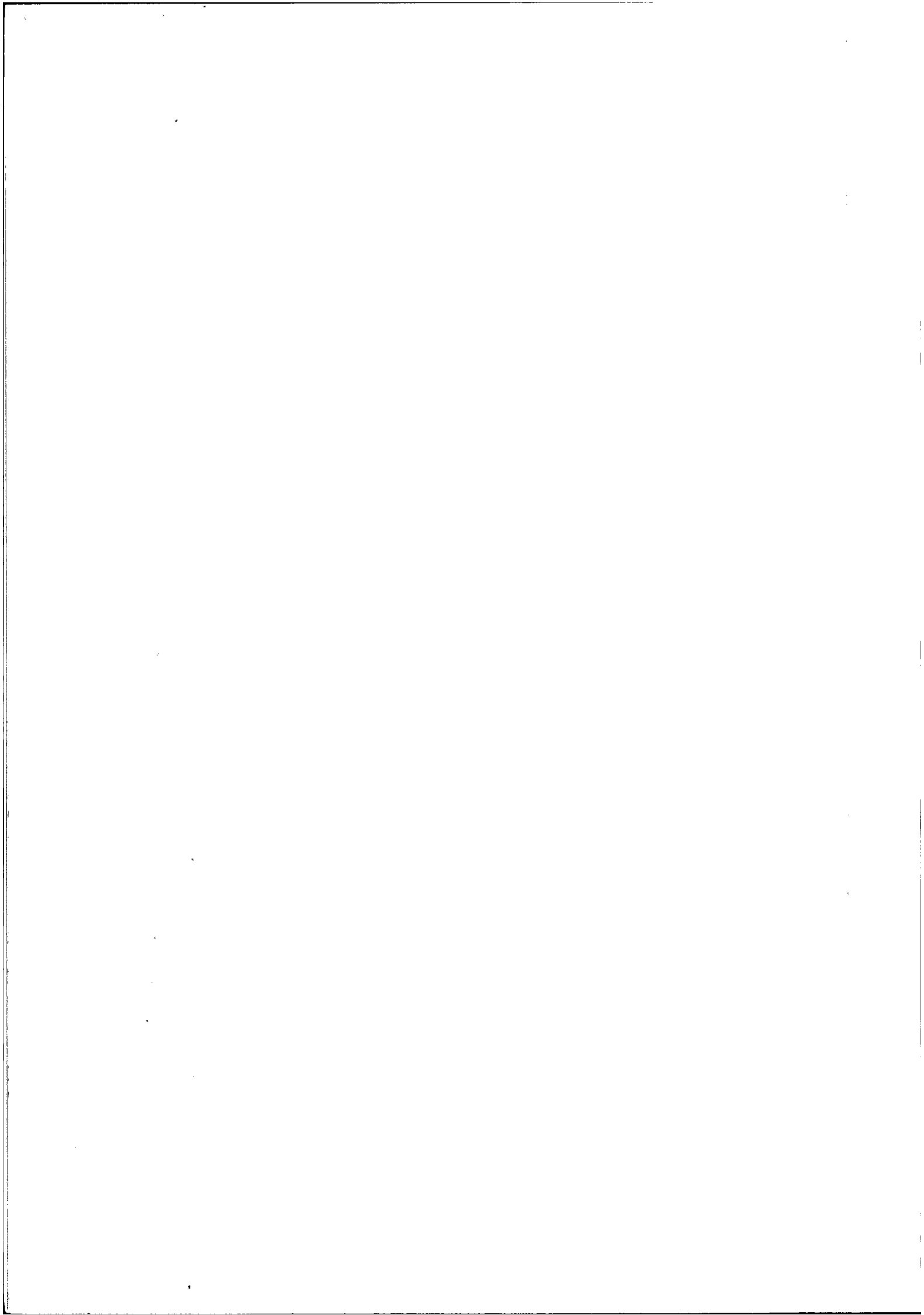


A mis padres

*A Miguel, para que siga llenando este minuto
de razones para respirar*

*“Proposición informática: Si hay algo que no entienda de esta Tesis,
ciérrela y vuelva a abrirla”*

(M.A)



Agradecimientos

Quizás la realización de los agradecimientos sea la tarea más agradable de todo el proceso que supone escribir una Tesis, aunque también existe el peligro de que alguien, involuntariamente por supuesto, caiga en el olvido. Desde ya mismo, pido disculpas hacia todos aquellos cuyos nombres omita.

En primer lugar, y de una forma muy especial, quiero expresar mi más sincero y cariñoso agradecimiento al **Dr. Javier Martínez**, mi jefe y a pesar de todo amigo, el director de esta investigación. De él he aprendido muchas cosas, y he recibido un apoyo constante y mucha dedicación. Han sido cuatro largos años trabajando juntos, pasando buenos y malos ratos, pero avanzando siempre, con ilusión. También ha sabido enseñarme a tener un poco de paciencia, y a afrontar los reveses que, inevitablemente, van surgiendo a lo largo de la vida científica y profesional. Ojalá podamos seguir trabajando juntos muchísimo tiempo.

Un gran recuerdo, así mismo, para el **Dr. Javier Garrido**, que siempre me apoyó, y estuvo a mi lado, soportando con infinita paciencia mis fallos y despistes en los comienzos (y no tan comienzos) de nuestra andadura con el ECR. Gracias por toda la ayuda prestada, por los acertados consejos dados y por los siempre oportunos comentarios. Muchas gracias también, por apoyarme, al igual que Javier Martínez, en mi paso a Ingeniería Informática.

Gracias también al **Dr. Juan Piqueras**, por sus ideas, sus sabios consejos, por sus charlas sobre Física en las que tanto he aprendido. Gracias sobre todo por ayudarme a entender “los infrarrojos y su mundo”, algo totalmente desconocido para mí. Él me ha enseñado algo muy importante: una forma de hacer Ciencia.

Y cómo no agradecerle al **Dr. José Luis Castaño** todo ese trabajo realizado casi desde la sombra, desde el anonimato, su inestimable ayuda a la hora de que todo funcionara y de dar opiniones fundamentales para que todo marchara correctamente. Le agradezco, además, haberme enseñado a apreciar el cine argentino.

Gracias al **Dr. Seamus McQuaid**, por todo su trabajo, sus datos, su constancia, su intuición física. Fue un placer trabajar contigo.

Muchas gracias a la **Dra. Carmen Morant** del Dpto. De Física aplicada de la UAM por las medidas realizadas de AFM, así como a la **Dra. Anna Vilà** del Dpto. De Física Aplicada y Electrónica de la Universidad de Barcelona por las imágenes de TEM tomadas. Mis agradecimientos también al Interdisciplinary Research Centre for Semiconductor Materials de Londres por los tratamientos en hidrógeno realizados en plasma de RF.

Mi querido **Pedro Rodríguez**, Pedrete, no puedo olvidarme de ti, porque con tu total dedicación, tu capacidad de trabajo y tu buen hacer, has logrado que las máquinas funcionaran cuando debían hacerlo, que no fallaran cuando más lo necesitaba. Infinitas gracias por todas las implantaciones realizadas y por todas las horas extras que dedicaste a ello y la ilusión que pusiste en tu trabajo.

Gracias también a **Eduardo Ruíz**, Edu, ante todo por ser amigo incondicional y compañero y por estar siempre a mi lado, pero también por toda su ayuda en la limpieza de las muestras y los ataques realizados sobre las mismas. Tu profesionalidad ha estado siempre muy clara, y ha resultado decisiva en todo lo que he hecho.

Y también millones de gracias al resto de compañeros del Laboratorio de Microelectrónica, donde se ha realizado todo el trabajo experimental: A **Paco Gómez**, el Segoviano, por prestarme ayuda siempre que se la he pedido, sobre todo con el ECR y porque su Tesis ha sido una gran referencia para la mía; es, además, un grato placer compartir con él ese despacho I-209; a **Manuel Cervera**, Manolo, por sus interesantes y siempre esclarecedoras charlas sobre implantación iónica; a **Angel González**, Angelillo, ese monstruo de la informática, que siempre me ha ayudado cuando las “maquinitas del diablo” se han compinchado en contra mía, además de aguantarme más de una depresión; a **Basilio**, por sus palabras cariñosas cuando más lo necesitaba; a **Carolina**, por sus ataques CP4; a **Marichu**, a **Pacorrón**, a mi querido “guiri” **Daniel**, a **Happy**, a **Raquel**...

Muchas gracias a **Pedro Amador**, autor de todas las imágenes escaneadas que aparecen en esta Tesis, por todo el tiempo que ha dedicado a ello y la ilusión que le ha puesto.

Un cariño muy especial a todo el Departamento de Ingeniería Informática de esta mi querida Universidad Autónoma, ya flamante Escuela Técnica Superior de Informática, donde imparto mi docencia, por recibirme y acogerme tan bien, sobre todo al **Dr. José Dorronsoro**, por creer en mi cuando ya pensaba que se me cerraban las puertas de la Investigación. Gracias a todos los compañeros de allí que con sus sonrisas, sus bromas y su aliento, me han hecho muy agradable todo el tiempo de trabajo, especialmente a **Juana** por ayudarme en todo lo que he necesitado y por su alegría y a **Paloma**, por todo su apoyo y ayuda "logística", además de su amistad.

Haciéndome eco de la letra de una canción de Víctor Manuel, "se quien son amigos de verdad, se bien donde están, nunca piden nada y siempre dan...": Gracias a ti, **Luis**, por hacer que te sienta tan cerca, que a través de tu amistad no exista la lejanía. Muchas gracias **Rodrigo**, por todo tu cariño y tu paciencia en mis días malos y por todo el soporte informático y tu ayuda en la lucha contra los virus que amenazaban con comérselo todo, y también por enseñarme que las fronteras que más separan, las que más daño hacen, se encuentran en el corazón de cada uno. Qué decirte, **Antonio Carlos**, por ser ejemplo vivo de lo bello que resulta vivir, porque en ti se hacen vivas las palabras de Wagner: "La alegría no está en las cosas, sino en nosotros". Gracias también a ti, **Virginia**, **Charlie IV** siempre estuvo ahí cuando **Zorro del Desierto** buscó la comunicación. Gracias a Internet, por hacerme llegar hasta **Carlos Rodrigo**, amigo donde los haya y hasta **Alfonso**, mi gran amigo madrileño en Barcelona.

Gracias especiales a **Mª Ángeles López**, una segunda madre para mí, por todo el cariño que siempre me ha dado y por hacer que gracias a ella, el mundo sea mucho más lindo. Gracias también a **Mª Esther** y a **Enrique** por sus palabras de aliento, por su apoyo constante, y por ser así de geniales y maravillosos.

Gracias también a mucha otra gente que ha hecho llevadera y feliz esta etapa de mi vida: **Inés** y **Carlos**, **Mª Angeles**, **Carlos Blanco**... Y tantos otros cuya lista sería interminable.

Gracias, al **Real Madrid**, el mejor club del mundo, por alegrarme la vida y llenarme de satisfacciones. Muy especialmente a su sección de basket, de la mano del gran **Joe Arlauckas**.

Y Gracias, con mayúscula, a mi familia. Ellos son la razón de muchas cosas, el porqué, el motivo: A mi madre, que sin caer en el tópico puedo asegurar que es la mejor del mundo, por todo el cariño que de ella he recibido, por haberme enseñado a ser como soy y por haberme apoyado siempre y haber estado a mi lado. A mi padre, que tan cercano siento aunque físicamente no esté aquí, siempre a mi lado, cada día, a cada paso que doy. Se que sigues todo lo que hago allí donde estás. A mis queridos hermanos: **Manu**, el Ingeniero, por su cariño y apoyo, por todos esos partidos de basket y fútbol compartidos, por tantas alegrías y, por qué no, por algún que otro mal rato, y **Jorge**, mi cuasi-Historiador, esa privilegiada "mente de letras", por compartir una mesa, alguna que otra bolsa de gusanitos y sobre todo muchas risas, alegría y cariño. A mi abuelita, por quererme tanto. A **Mª Teresa**, por su apoyo incondicional y por tener siempre unas palabras de aliento y de cariño. Gracias por quererme como si fuera tu hija. Gracias también a **Mª Jesús**, por ser como es.

Qué decirte a ti **Miguel**, si eres la parte más importante de mi vida, la razón de todo. Primero debo agradecerte todo lo que me has ayudado científicamente en esta Tesis: Gracias a **Miguel Alguero** por sus discusiones, sus siempre buenas sugerencias, sus correcciones, su dedicación. Gracias a **Miguel**, mi Miguel, por estar ahí siempre, por quererme, por aguantar mis malos humores, mis depresiones, mis agobios y mis angustias. Gracias por serlo todo, mi amigo, mi compañero, mi motivo para seguir. No encuentro palabras, sólo puedo decirte, simplemente: Gracias.

ÍNDICE

1.- Introducción	1
1.1.- Semiconductores amorfos	2
1.2.- Materiales amorfos y policristalinos	3
1.3.- Aplicaciones del silicio amorfo y policristalino	3
1.3.1.- Células solares	4
1.3.2.- Transistores de lámina delgada (TFTs)	5
1.3.3.- Otras aplicaciones	6
1.4.- Técnicas de obtención de silicio amorfo y policristalino	6
1.4.1.- Implantación iónica	7
1.4.2.- Deposición química en fase vapor	7
1.4.2.1.- Deposición química en fase vapor asistida por plasma (PECVD)	8
1.5.- Bibliografía	9
2.- Sistema experimental	11
2.1.- Implantador iónico	12
2.1.1.- Componentes del sistema de implantación iónica	13
2.1.2.- Selección de la dosis deseada	15
2.2.- Equipo de depósito de películas delgadas con plasma de resonancia ciclotrón de electrones excitado por microondas	16
2.2.1.- Descripción del equipo	17
2.2.1.1.- Reactor y electrónica	17
2.2.1.2.- Sistemas de control eléctrico y electrónico	20
2.2.1.3.- Sistema de gases	22
2.2.2.- Deposición de películas delgadas con plasma de resonancia ciclotrón de electrones excitado por microondas	23
2.2.2.1.- Conceptos básicos	23
2.2.2.2.- Acoplo de energía y transferencia de potencia en un plasma ECR	29
2.2.2.3.- Consideraciones de un sistema real de plasma ECR de microondas	32
2.2.2.3.1.- Configuración del reactor de plasma ECR-CVD PlasmaQuest 357	35
2.2.2.3.2.- Ventajas del plasma ECR sobre otros plasmas	37
2.3.- Tratamientos térmicos rápidos (RTA)	39

2.4.- Técnicas de caracterización	42
2.4.1.- Elipsometría espectroscópica	42
2.4.1.1.- Principios generales	42
2.4.1.2.- Elipsómetro espectroscópico de fase modulada Jobin Iyon	44
2.4.2.- Espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR)	53
2.4.3.- Resistencia cuadro	57
2.5.- Bibliografía	58

3.- Cinética de recristalización de capas implantadas 61

3.1- Introducción	61
3.2- Motivación del trabajo	64
3.3.- Experimental	65
3.3.1.- Implantaciones iónicas	65
3.3.2.- Tratamientos térmicos rápidos	65
3.3.3.- Estudio de las capas implantadas por elipsometría espectroscópica	65
3.3.4.- Resistencia cuadro	68
3.4.- Resultados y discusión	69
3.4.1.- Implantaciones a alta corriente (200 μ A)	69
3.4.1.1.- Estudio de las capas implantadas	69
3.4.1.2.- Estudio del proceso de recristalización y cálculo de la energía de activación	71
3.4.1.3.- Medida de la resistencia cuadro	81
3.4.2.- Implantaciones a baja corriente (10 μ A)	82
3.4.2.1.- Estudio de las capas implantadas	82
3.4.2.2.- Estudio del proceso de recristalización y cálculo de la energía de activación	86
3.5.- Conclusiones	90
3.6.- Bibliografía	91

4.- Efectos del tratamiento en plasmas de hidrógeno sobre sustratos de Si implantados 93

4.1.- Introducción	93
4.2.- Motivación del trabajo	94
4.3.- Tratamientos en plasma de hidrógeno en el equipo ECR (<i>Electron Cyclotron Resonance</i>) de PlasmaQuest	95
4.3.1.- Experimental	95
4.3.1.1.- Implantaciones iónicas	95
4.3.1.2.- Tratamiento en plasma de hidrógeno	95
4.3.1.3.- Tratamientos térmicos rápidos	96
4.3.1.4.- Estudio de las muestras implantadas e hidrogenadas por elipsometría espectroscópica	96

4.3.2.- Resultados y discusión	97
4.3.2.1.- Estudio de las capas implantadas y posteriormente hidrogenadas	97
4.3.2.2.- Estudio del proceso de recristalización y cálculo de la velocidad de recristalización	99
4.4.- Tratamientos en plasma de hidrógeno en un equipo CVD de radiofrecuencia .	101
4.4.1.- Experimental	102
4.4.1.1.- Implantaciones iónicas	102
4.4.1.2.- Tratamientos en plasma de hidrógeno	102
4.4.1.3.- Tratamientos térmicos rápidos	103
4.4.1.4.- Estudio de las capas implantadas e hidrogenadas por elipsometría espectroscópica	104
4.4.1.5.- Medida de espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR)	104
4.4.2.- Resultados y discusión	105
4.4.2.1.- Estudio de las capas implantadas y posteriormente hidrogenadas	105
4.4.2.2.- Estudio por espectroscopía de infrarrojos (FTIR) de las capas implantadas e hidrogenadas	109
4.5.- Conclusiones	115
4.6.- Bibliografía	115

5.- Capas de silicio amorfo depositadas mediante plasma de resonancia ciclotrón de electrones	117
5.1.- Introducción	117
5.2.- Motivación del trabajo	119
5.3.- Capas depositadas de silicio amorfo	120
5.3.1.- Experimental	120
5.3.1.1.- Deposición de las capas de silicio amorfo por plasma de resonancia ciclotrón de electrones	120
5.3.1.2.- Tratamientos térmicos rápidos	121
5.3.1.3.- Estudio de las muestras depositadas por elipsometría espectroscópica	121
5.3.1.4.- Caracterización de las muestras depositadas por espectroscopía de infrarrojos	121
5.3.2.- Resultados y discusión	122
5.3.2.1.- Estudio de las capas depositadas antes y después de someterlas a tratamientos térmicos rápidos	122
5.3.2.2.- Estudio de las capas depositadas por espectroscopía de infrarrojos (FTIR)	127
5.4.- Capas depositadas de silicio amorfo hidrogenadas	134
5.4.1.- Experimental	134
5.4.1.1.- Deposición de las capas de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) por plasma de resonancia ciclotrón de electrones	134
5.4.1.2.- Tratamientos térmicos rápidos	135

5.4.1.3.- Estudio de las muestras depositadas por elipsometría espectroscópica	135
5.4.2.- Resultados y discusión	136
5.4.2.1.- Estudio de las capas depositadas antes y después de someterlas a tratamientos térmicos rápidos	136
5.4.2.2.- Estudio de las capas mediante microscopía atómica de fuerzas (AFM)	140
5.5.- Conclusiones	144
5.6.- Bibliografía	146

6.- Conclusiones	149
-------------------------------	------------

Apéndice A.- Simulaciones realizadas con el programa SUPREM	A1
--	-----------

A.1.- El programa SUPREM	A1
A.2.- Bibliografía	A7

Apéndice B.- Procesos utilizados en el reactor PlasmaQuest 357	B1
---	-----------

B.1.-Proceso para la hidrogenación de muestras implantadas	B5
B.2.- Proceso para el depósito de a-Si	B8
B.3.- Proceso para el depósito de a-Si:H	B10

Apéndice C.- Elipsometría de reflexión en estructuras aire / capa / sustrato	C1
---	-----------

C.1.- Reflexión en una interfase	C1
C.2.- Reflexión por una estructura aire / capa / sustrato	C3
C.3.- Bibliografía	C6

Apéndice D.- Relaciones de transmisión y reflexión para espectroscopía de IR	D1
---	-----------

D.1.- Reflexión y transmisión de un haz de luz	D1
D.2.- Cálculo de los enlaces presentes en el material	D10
D.3.- Bibliografía	D16

CAPÍTULO 1

Introducción

El silicio (Si) es, en la actualidad, el semiconductor más importante en la industria electrónica y en el que se basa casi en su totalidad la tecnología VLSI (*Very Large Scale Integration*). El nombre “silicio” viene del latín *silex* o *silicis*, que significa “piedra”. Es el segundo elemento más abundante en la tierra, después del oxígeno.

La electrónica del estado sólido se lanzó con la invención del transistor bipolar por Bardeen, Brattain y Shockley en 1947^[1]. El material que se utilizó en un principio como semiconductor fue el germanio, pero pronto se cambió al silicio, por tener éste un gap mayor (1.1 eV frente a los 0.66 eV del Ge) que evitaba las grandes corrientes de pérdidas que se producían con el germanio, con la ventaja adicional de que los dispositivos basados en silicio son capaces de operar hasta temperaturas de 150 °C.

Vivimos en una era electrónica de avances tecnológicos basados en los dispositivos semiconductores cristalinos, básicamente en el silicio cristalino^[2].

Pero los fenómenos semiconductores no son privilegio exclusivo de los monocristales, aunque los dispositivos activos casi siempre involucren partes cristalinas. Los semiconductores amorfos, una vez establecidos los fundamentos de los materiales cristalinos como punto de partida, ofrecen nuevas y grandes posibilidades en la investigación y son, ya no una promesa, sino una realidad en los desarrollos tecnológicos.

1.1.- Semiconductores amorfos

La materia sólida existe en forma cristalina o amorfa^[1,2]. En los sólidos cristalinos, los átomos que los componen se encuentran espacialmente colocados de una forma periódica y ordenada. Si esta organización periódica se repite en el sólido entero, el material se define como un monocristal. En el interior de una región cristalina, un átomo aparece colocado en el mismo sitio que en otra, dando lugar a la periodicidad del cristal. Los materiales amorfos son aquellos que han perdido la periodicidad de la red, lo cual no quiere decir que los átomos se encuentren totalmente desordenados a escala atómica. Una región amorfa sería aquella con una densidad de átomos desplazados de sus posiciones en la red similar a la densidad de la propia red.

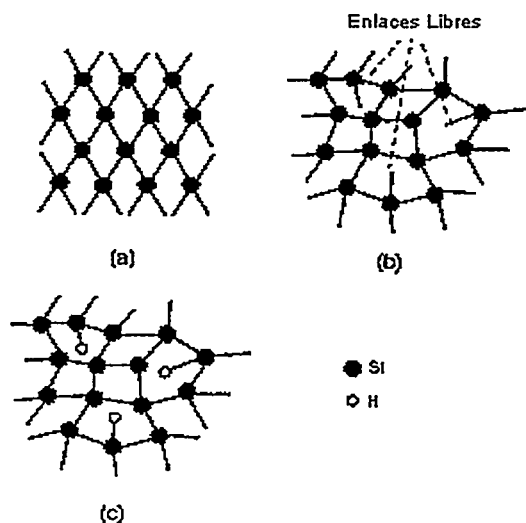


Figura 1.1.- Enlaces atómicos en el silicio:
(a) silicio monocristalino ; (b) silicio amorfo;
(c) silicio amorfo hidrogenado

Una de las características del silicio amorfo es la existencia de muchos enlaces libres. Si la capa de silicio se deposita en presencia de hidrógeno, se obtiene silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H), donde el hidrógeno se incorpora a los terminales libres de los enlaces^[3]. En la figura 1.1

pueden verse los enlaces en el silicio monocristalino, los enlaces libres presentes en el silicio amorfo y cómo éstos se saturan al añadir hidrógeno.

1.2.- Materiales amorfos y policristalinos

Lo primero, y casi más importante, sería establecer una clara distinción entre materiales amorfos y policristalinos. Los semiconductores policristalinos están compuestos de pequeños cristales aislados, donde cada uno de estos cristales contiene la red periódica de los átomos del material. Dependiendo del tamaño del cristal, el material será microcristalino, nanocristalino... En cambio, en los semiconductores amorfos, no hay cristales que conserven la periodicidad, sólo regiones con gran densidad de átomos desplazados.

Una vez preparado el material, se puede determinar que es amorfo si su patrón de difracción consta de anillos difusos en vez de los anillos o puntos de Bragg perfectamente definidos y característicos de materiales policristalinos o monocristalinos. La conversión del estado amorfo al cristalino tiene lugar por nucleación y crecimiento más que por un reordenamiento homogéneo de los átomos.

1.3.- Aplicaciones del silicio amorfo y policristalino

Tanto el silicio amorfo (a-Si) como el silicio policristalino (poly-Si) son materiales de gran importancia en tecnología microelectrónica.

Las láminas de a-Si y poly-Si pueden obtenerse por una gran variedad de procesos, como se verá más adelante. Al obtener poly-Si por deposición, hay siempre en el proceso una temperatura de transición por debajo de la cual la

lámina depositada es amorfa. Un silicio amorfo depositado cristaliza y llega a ser policristalino tras tratamientos térmicos a temperaturas adecuadas ($T \geq 500\text{ }^{\circ}\text{C}$)^[4]. Muchas de las propiedades eléctricas del poly-Si dependen del tamaño del grano y en general se busca que el tamaño de grano sea grande. El poly-Si obtenido tras la cristalización del a-Si tiene un tamaño de grano mayor que el del depositado. Además, este polisilicio tiene propiedades mejores que el depositado, tales como menor rugosidad superficial, mayor conductividad y mayores voltajes de ruptura en estructuras metal-óxido-semiconductor.

Como aplicaciones más importantes de estos materiales, se pueden citar las siguientes:

1.3.1.- Células solares

Una célula solar es un dispositivo capaz de convertir la energía que proviene de la luz solar directamente en energía eléctrica.

La investigación en células solares^[2] se viene desarrollando desde 1954, y la meta final es aumentar la eficiencia de conversión lo más posible a la vez que se disminuye el coste de la fabricación. Las células de silicio monocristalino tienen eficiencias de conversión de hasta el 19%, pero su fabricación resulta muy costosa, y las fabricadas en arseniuro de galio (AsGa) llegan al 23% de eficiencia. En este terreno, las células solares sobre semiconductores amorfos, en particular sobre silicio amorfo, representan una promesa. La primera se fabricó en 1974. La conversión de energía fotovoltaica se había observado en varios dispositivos, como uniones p-n y p-i-n, así como en barreras Schottky y en heterouniones.

En las láminas de silicio amorfo hidrogenado la dependencia de la resistividad de la lámina con la temperatura de sustrato es muy grande, y los dispositivos fabricados con ellas exhiben efectos fotovoltaicos.

Aunque las eficiencias que, por el momento, se están obteniendo no son muy grandes ($< 10\%$), es una tecnología que promete mucho, debido al bajo coste de fabricación sobre sustratos como vidrio u hojas de acero, además de que estas células presentan unas propiedades eléctricas muy buenas. Estos materiales, en células solares, se utilizan como contacto al sustrato^[5].

1.3.2.- Transistores de lámina delgada (TFTs)

En los transistores de lámina delgada se depositan secuencialmente las capas del semiconductor, metal y aislante sobre un sustrato aislante^[6]. Las características corriente-voltaje de un TFT son similares a las de un MOSFET (transistor de efecto campo metal-óxido-semiconductor), pero debido a que la capa semiconductor se forma por deposición, en la capa hay más defectos e imperfecciones cristalinas que las que habría en un semiconductor monocristalino, lo que se traduce en procesos de transporte más complicados. Para mejorar este tipo de dispositivos hay que reducir las trampas en la zona de contacto de sustrato y en la interfase.

Las láminas de silicio amorfo o policristalino se han convertido en un material importante a la hora de fabricar transistores de lámina delgada^[7] (*Thin Film Transistors, TFTs*). Como ya se ha dicho, las trampas de carga, debidas principalmente a los enlaces libres del silicio existentes en las regiones de las fronteras de grano, afectan fuertemente a las características de los TFTs. La cristalización a baja temperatura del silicio amorfo es una técnica útil a la hora de reducir esta influencia, debido a que esta técnica permite la formación de láminas de poly-Si con grandes estructuras de grano, como ya se comentó, lo que conduce a una disminución de la densidad de trampas efectiva por unidad de área en las láminas. Con esto se reduce la corriente de pérdidas^[8].

Los TFTs de poly-Si son buenos candidatos para el desarrollo de visualizadores de cristal líquido de gran tamaño y alta resolución^[9].

1.3.3.- Otras aplicaciones

El silicio policristalino se ha utilizado en varias aplicaciones en circuitos integrados^[5], tales como electrodo de puerta en transistores, y en aplicaciones en transistores de efecto campo metal-óxido-semiconductor por su alto valor en la resistencia de carga. También se han empleado como una fuente de difusión a la hora de formar un emisor en transistores bipolares en tecnología VLSI. Además, se usan en memorias no volátiles programables y borrables eléctricamente.

Está aumentando el interés en los diodos de silicio amorfo hidrogenado como interruptores en matrices activas de direccionamiento de visualizadores de cristal líquido (LCDs)^[10]. Los diodos de a-Si :H también se usan en matrices de direccionamiento en dos dimensiones (2D) de sensores de imagen, tanto interruptores como fotodiodos.

En tecnología de fabricación ULSI (*Ultra Large Scale Integrated*) la disminución del tamaño en el eje vertical es tan importante como la reducción de todas las geometrías del dispositivo^[11]. Se precisa mayor calidad, láminas más delgadas (menores de 50 nm) e interfases limpias para fabricar estructuras más superficiales. La alta calidad de las láminas delgadas de polisilicio se utiliza como electrodo de puerta en dispositivos MOS, electrodos de emisor en dispositivos bipolares y electrodos capacitores en DRAMs (*Dinamic RAM*).

1.4.- Técnicas de obtención de silicio amorfo y policristalino

Son muchas las técnicas mediante las que puede obtenerse tanto silicio amorfo como policristalino, pero aquí sólo se tratarán un poco más en profundidad dos muy distintas, que son las que se emplean a lo largo del presente trabajo: Implantación iónica y deposición química en fase vapor asistida por plasma (PECVD).

1.4.1.- Implantación iónica

La técnica conocida como implantación iónica se describe con detalle en los capítulos 2 y 3, y consiste, en esencia, en ionizar una especie atómica o molecular y acelerarla en un campo electrostático para finalmente introducirla en un sólido^[12,13]. Durante el proceso de implantación se producen colisiones que causan daño en la red del sólido, desplazando átomos de sus posiciones originales. El daño por desplazamiento que crean los iones implantados es, generalmente, en forma de capas amorfas y/o lazos de dislocaciones, siendo más fácil recrystalizar las capas amorfizadas en un proceso de epitaxia en fase sólida (*Solid Phase Epitaxy, SPE*) que eliminar los lazos de dislocaciones. Variando las condiciones de implantación se consiguen capas amorfas y se evitan los lazos de dislocaciones. Esta es una forma de obtener silicio amorfo puro: implantando obleas de silicio monocristalino.

1.4.2.- Deposición química en fase vapor

La deposición química en fase vapor (*Chemical Vapor Deposition, CVD*) se define como la formación de una lámina sólida, no volátil, sobre un sustrato, por la reacción de especies químicas en fase vapor (reactantes) que contienen los constituyentes necesarios para formar la capa^[1]. Los gases reactantes se introducen en una cámara de reacción, donde se descomponen y reaccionan con la superficie calentada para formar la lámina delgada.

Los procesos CVD se suelen elegir sobre otras técnicas de deposición por presentar una serie de ventajas :

- Se consigue una alta pureza en los depósitos
- Puede depositarse una gran variedad de composiciones químicas
- Algunas láminas no pueden depositarse con las propiedades adecuadas por ningún otro método.
- Buen control en el proceso y economía para muchas láminas.

Las láminas de silicio amorfo o policristalino pueden obtenerse por una gran variedad de procesos CVD^[4] deposición química en fase vapor, como deposición química en fase vapor a baja presión (LPCVD), deposición química en fase vapor a presión atmosférica (APCVD) y deposición química en fase vapor asistida por plasma (PECVD). En todos estos procesos hay una temperatura de transición por debajo de la cual la lámina depositada es amorfa.

De todas estas técnicas para la deposición de láminas delgadas, la deposición química en fase vapor asistida por plasma (PECVD) se considera una de las más flexibles, y será de la que se aporten más detalles, por utilizarse en este trabajo.

1.4.2.1.- Deposición química en fase vapor asistida por plasma (PECVD)

Los plasmas utilizados en tecnología de semiconductores se generan aplicando campos eléctricos de alta frecuencia sobre un determinado gas^[14]. El papel principal del plasma es el de producir especies químicas que, adecuadamente activadas, puedan reaccionar y formar el compuesto que se desea depositar sobre la superficie del sustrato. La sustitución de la energía térmica por la energía cinética de los electrones en el plasma evita el calentamiento del sustrato y, por tanto, la consiguiente degradación del mismo.

Los primeros sistemas de PECVD empleaban radio-frecuencia (RF) como fuente generadora de plasma. Hoy en día, la utilización de campos magnéticos que permiten el confinamiento de los electrones ha dado lugar a la generación de plasmas con densidades de iones y electrones hasta 1000 veces mayores que los que se obtienen en plasmas convencionales. Entre estos destacan los sistemas de plasma de resonancia ciclotrón de electrones (ECR). Esta técnica se describe con todo detalle en el capítulo 2, pero a grandes rasgos puede decirse que un plasma ECR se genera por el acoplamiento de una fuente de radiación de microondas (2.45 GHz) con la frecuencia natural de resonancia de un gas de electrones

sometido a un campo magnético (875 Gauss). Los electrones atrapados por el campo magnético transfieren su energía a las moléculas e iones del plasma. El confinamiento magnético de los electrones permite obtener plasmas de gran densidad a presiones tan bajas como 0.1 mTorr.

Desde un punto de vista práctico, las ventajas de un plasma ECR frente a los convencionales plasmas RF se resumen en :

- Los plasmas ECR producen iones de baja energía en el rango de 10-20 eV, inferiores en un orden de magnitud a los obtenidos en RF.
- En las mismas condiciones de presión, la densidad de iones en un plasma ECR alcanza valores de 10^{11} - 10^{12} cm⁻³, entre 100 y 1000 veces mayor que en un plasma de RF.
- Los plasmas ECR son en general plasmas remotos (el sustrato se encuentra alejado de la región donde se genera el plasma, y la especie gaseosa activada por el plasma reacciona con otro u otros elementos gaseosos introducidos en el sistema fuera de la región del plasma). Los iones generados en el plasma pueden ser focalizados y homogeneizados bien por el campo magnético que produce la resonancia o por campos magnéticos adicionales. El haz de iones puede ser conducido hacia el sustrato aumentando con ello el rendimiento del sistema.

1.5.- Bibliografía

- [1] S. Wolf and R.N. Tauber, "*Silicon Processing for the VLSI era*", Volume 1. Process Technology. Lattice Press. California, USA (1986)
- [2] M.H. Brodsky, "*Amorphous Semiconductors*", Springer-Verlag, Germany (1979)
- [3] A. Grill, "*Cold Plasma in Materials Fabrication*", IEEE Press, New York (1993)
- [4] H.K. Hatalis and D.W. Greve. J. Appl. Phys. 63, 2260 (1988)
- [5] T.S. Chao, C. Len Lee and T. Fu Lei, J. Electrochem. Soc. 141, 2146 (1994)
- [6] S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley & Sons, USA (1981)
- [7] S. Hasegawa, S. Watonabe, T. Inokuma and Y. Kurata, J. Appl. Phys. 77, 1938 (1995)

-
- [8] T. Tsukada, J. Of Non-Cryst. Solids 164-166, 721 (1993)
 - [9] M. Bonnel, N. Duhamel, T. Henrion and B. Loisel, J. Electrochem. Soc. 140, 3584 (1993)
 - [10] N. Kramer and C. van Berkel, Appl. Phys. Lett. 64, 1129 (1994)
 - [11] F. Mieno, T.S. Sukegawa, J. Iizuka, H. Miyata, H. Nomura, A. Tsukene and Y. Furumura, J. Electrochem. Soc. 141, 2166 (1994)
 - [12] H. Ryssel, I.Ruge, "*Ion Implantation*", John Wiley & sons, Great Britain (1986)
 - [13] J.W. Mayer, L. Eriksson, J.A. Davies, "*Ion implantation in semiconductors*" ,Academic Press, New York and London (1970)
 - [14] S.M. Rossnagel, J.J. Cuomo and W.D. Westwood, "*Handbook of Plasma Processing Technology*", Noyes Publications, New Jersey, USA (1990)

CAPÍTULO 2

Sistema experimental

2.1.- Implantador iónico

La implantación iónica, ampliamente utilizada en el procesado de semiconductores, es una técnica relativamente reciente y en continuo desarrollo.

Antes de que los semiconductores puedan funcionar electrónicamente, hay que añadir impurezas a sus estructuras cristalinas. El método seguido para ésto se llama proceso de dopaje. Un implantador iónico controla este proceso de dopaje con gran precisión.

Con un implantador iónico se crean simultáneamente cientos de dispositivos individuales en una oblea de silicio, ofreciendo ventajas sobre otros métodos alternativos de dopaje de obleas, como la difusión. El control preciso de las especies iónicas, la profundidad de implantación y la uniformidad de la dosis proporcionadas por un implantador, hacen posible la fabricación de dispositivos que de otro modo son difíciles, e incluso imposibles, de producir.

El implantador iónico utilizado en este trabajo es de Varian Extrion, modelo DF2-400 (Fig. 2.1). Aunque el modelo 350D es básicamente un sistema de producción, puede utilizarse para llevar a cabo tareas de investigación. El sistema posee capacidad de operación manual, lo que facilita la variación de parámetros y de los modos de procesado de obleas, según las necesidades del usuario.



Figura 2.1.- Implantador iónico de Varian Extrion, modelo DF2-400

Básicamente, la función de un implantador iónico es producir un haz de iones energético de una especie atómica particular, y enfocado. El material que va a convertirse en iones se introduce en forma gaseosa en la cámara desde un extremo del sistema. Los electrones que escapan de un filamento incandescente chocan con los átomos del gas y los ionizan. Campos magnéticos y eléctricos

confinan el plasma y aumentan el rendimiento del proceso de ionización. Otro campo eléctrico extrae los iones de la cámara. Un imán desvía los iones, y sólo los de un tipo y energía dados se desvían exactamente 90°. Los demás siguen trayectorias ligeramente diferentes, que los separan del haz. Una vez purificado, el haz se enfoca y acelera hasta energías altas, entre 10 y 200 KeV. Antes de que los iones incidan sobre el blanco, campos eléctricos variables, creados por placas cargadas, desvían el haz para eliminar partículas neutras y lo mueven rápidamente a través del blanco para obtener un tratamiento uniforme.

2.1.1.- Componentes del sistema de implantación iónica

En la figura 2.2 se muestra un esquema simplificado de un implantador iónico. En él puede verse que, en esencia, consta de las siguientes partes^[1]:

- **Fuente de alimentación.** Contiene las especies a implantar.
- **Fuente de iones.** Su misión consiste en ionizar el gas de alimentación y producir el plasma a presiones de $\sim 10^{-3}$ Torr. Tiene su equipo de potencia (20 KV) y equipo de vacío.
- **Extractor y analizador de iones.** Selecciona sólo las especies iónicas de interés, de acuerdo con sus masas, y rechaza todas las demás. El haz de iones extraído hay que analizarlo, porque es una mezcla de diferentes fracciones de átomos y moléculas del material utilizado como fuente de alimentación. Este sistema puede también seleccionar el estado de carga del ión; así del BF_3 se obtienen B^+ , B^{++} y BF_2^+ y sólo uno de estos iones será el implantado, seleccionando el radio de su trayectoria y discriminando el resto a través de la apertura a la salida del sistema. La separación se realiza con un analizador magnético. El radio descrito por una partícula cargada, r_o (en centímetros), acelerada con un voltaje V en el interior del campo del analizador magnético, dependerá de la masa y de la carga del ión de acuerdo con:

$$r_o = \frac{143.95}{H} \left(\frac{MV}{n} \right)^{1/2} \quad [2.1]$$

donde: H : campo magnético (en gauss)
 M : masa iónica (en u.m.a)
 V : voltaje de aceleración
 n : estado de carga del ión

Ajustando la intensidad del campo magnético, sólo la especie iónica de interés tendrá el radio de curvatura necesario para pasar a través de la apertura hacia el tubo de aceleración. El analizador magnético puede separar hasta 1 u.m.a.

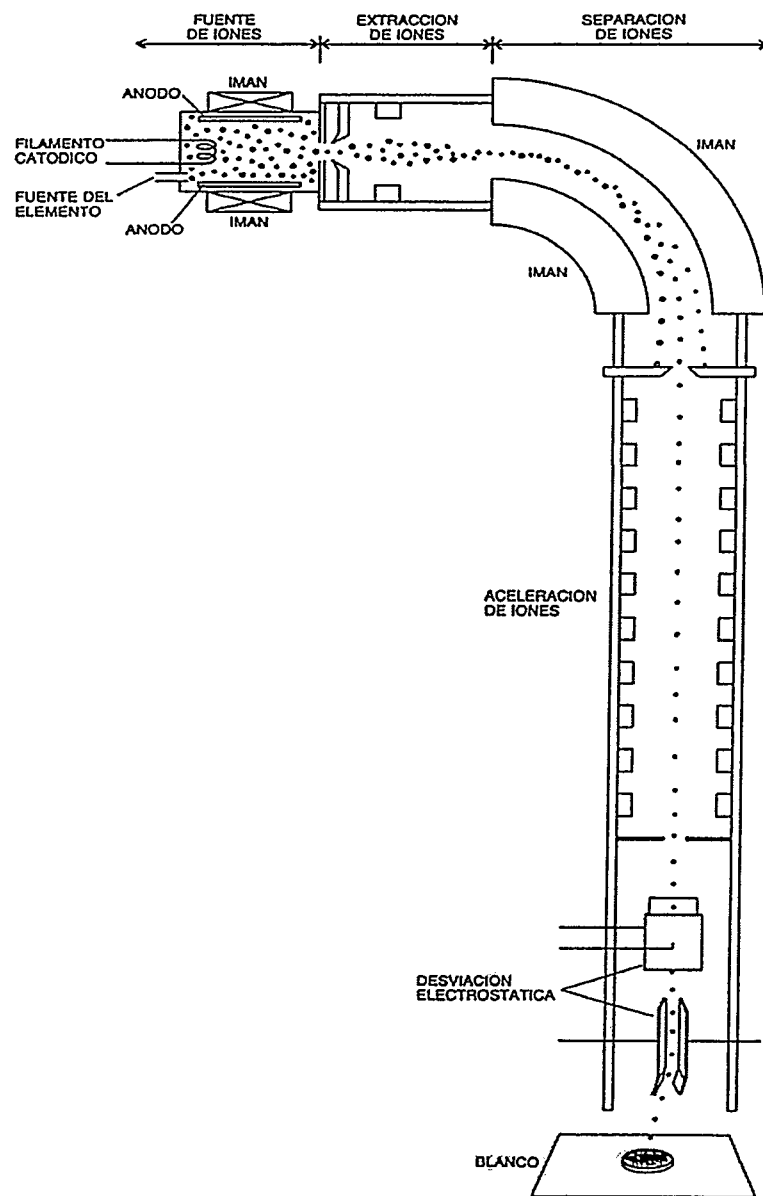


Figura 2.2.- Sistema de implantación iónica

- **Conducto de aceleración de iones.** En él se crea el campo de aceleración necesario para aumentar la energía del ión hasta el nivel deseado, o para frenarlo si se requiere una energía menor al voltaje de extracción. El haz de iones se focaliza también en un tamaño y forma particular. Se suelen utilizar formas redondas o alargadas, formando tiras.

- **Sistema de barrido.** Facilita la uniformidad de la implantación en toda la región de la oblea blanco.

- **Cámara del blanco.** Incluye un diafragma, una caja de Faraday y un integrador de corriente, el cual mide directamente la dosis. También incluye el portasustratos y el sistema de carga y descarga de los mismos. La caja de Faraday se encarga de eliminar la emisión secundaria de electrones desde el blanco.

- **Sistema de alto vacío.** Necesario para minimizar la formación de cargas neutras por colisión de los iones del haz con los átomos de gas residuales. Alcanza una presión de 10^{-6} Torr.

2.1.2.- Selección de la dosis deseada

La dosis puede elegirse teniendo en cuenta:

$$D = \frac{It}{Aqe} \quad [2.2]$$

donde: D: dosis (iones/cm²)

I: corriente del haz (A)

t: tiempo de implantación (s)

A: Área de barrido (cm²) Oblea 2"=25.7 cm²

Oblea 3"=52.5 cm²

Oblea 4"=91 cm²

q: carga de la especie a implantar

e: carga del electrón ($1.6 \cdot 10^{-19}$ Coulomb)

El rango de energías de aceleración varía entre 10 y 200 KeV, y la dosis de implantación entre 10^{11} - 10^{16} átomos/cm².

2.2.- Equipo de depósito de películas delgadas con plasma de resonancia ciclotrón de electrones excitado por microondas.

Este proceso de depósito de películas delgadas mediante plasma de resonancia ciclotrón de electrones, se realiza con un reactor PlasmaQuest ECR 357 (fig. 2.3). Este reactor es un equipo totalmente automatizado, diseñado para el proceso de una única oblea de 4 pulgadas (aunque también permite utilizar un portasustratos con capacidad para tres obleas de 2 pulgadas).

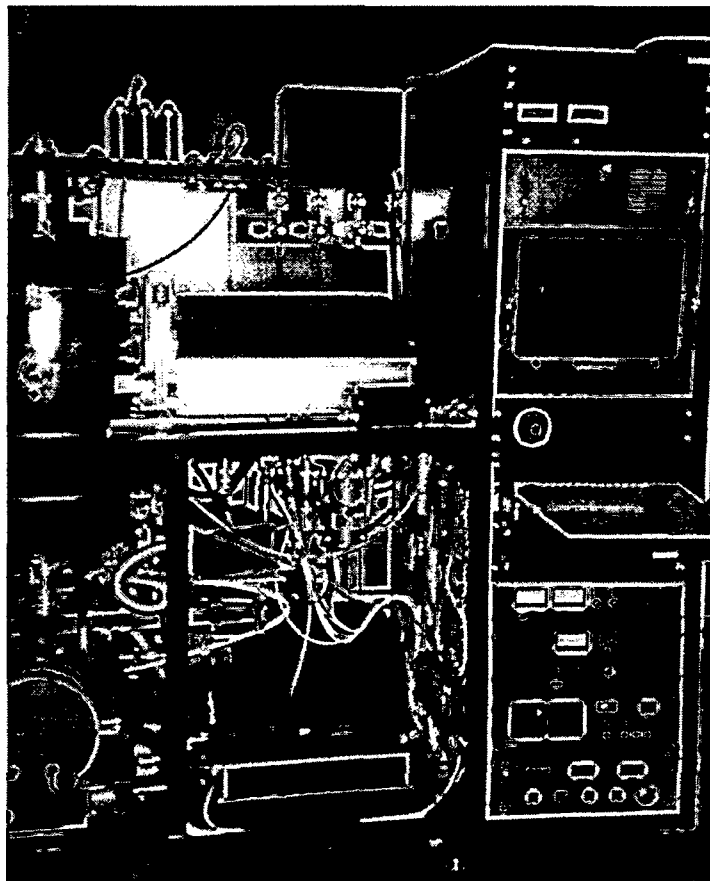


Figura 2.3.- Reactor PlasmaQuest ECR 357

2.2.1.- Descripción del equipo

El equipo, consta de los siguientes subsistemas^[2]:

2.2.1.1.- Reactor y electrónica

El reactor, como se observa en la figura 2.4, consta de:

- **Cámara principal de proceso**, con un portasustratos que permite la aplicación de un voltaje de radiofrecuencia (RF).
- **Fuente ASTeX** de seis pulgadas.
- **Bomba de vacío turbomolecular**, con una capacidad de bombeo de 2200 l/s.
- **Cámara de vacío de pre-carga**, con mecanismo para la introducción de una oblea de 4 pulgadas o de tres de 2 pulgadas.
- **Controladores de flujo de gases**, con conductos que permiten introducir los gases tanto en la parte superior de la cámara de reacción como en la inferior.
- **Armario de electrónica**, que incluye un ordenador PC.

El **sistema de vacío** consta de una bomba turbomolecular Balzers 2200CP capaz de proporcionar la alta capacidad de bombeo necesaria para mantener una baja presión (mTorr) durante la realización de los procesos, aunque se introduzcan elevados flujos de gases. La bomba turbomolecular está montada de modo que quede centrada en la cámara de procesos para conseguir un flujo de gases radial. Un equipo exterior de bombas auxiliares, con velocidad de bombeo de 4500 l/min, permite que la bomba turbomolecular consiga una capacidad de bombeo de 2200 l/s. La presión en la cámara principal se mide con un manómetro de capacidad MKS tipo 120. La presión base y los puntos de paso que permiten la apertura de válvulas para la introducción de la oblea, se controlan por medio de un medidor de cátodo frío. La bomba turbomolecular se puede aislar de la cámara de procesos mediante una válvula de 400 mm de diámetro.

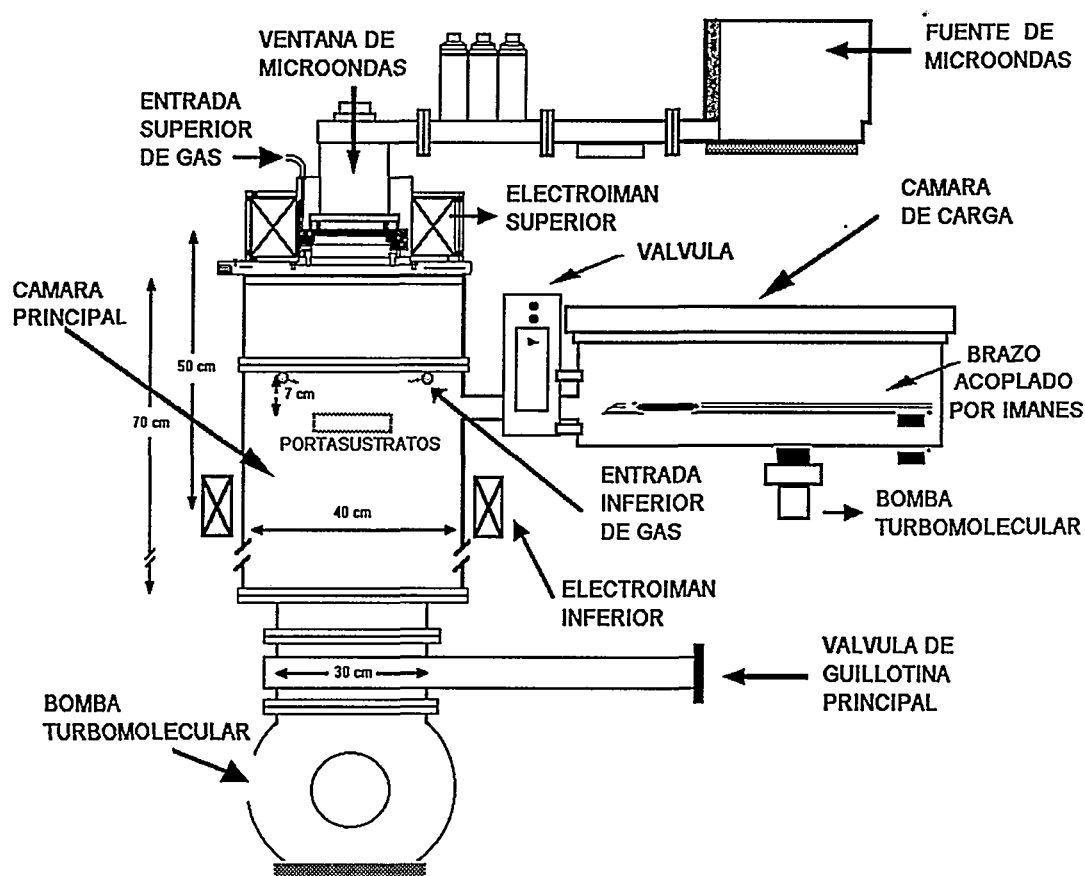


Figura 2.4.- Esquema del reactor PlasmaQuest ECR 357

La **cámara de precarga** de vacío se evacua con una bomba turbomolecular Leybold TPH 060, conectada a una bomba rotatoria. La apertura de las válvulas para el proceso de carga se controla por el ordenador. El medidor de vacío, que permite el control de los distintos pasos de las válvulas para hacer vacío desde presión atmosférica, es un Pirani HPS. La válvula que comunica la cámara de precarga con la principal se controla fijando los puntos de paso con el medidor de cátodo frío de la cámara de procesos. Por otra parte, para comprobar el retorno a presión atmosférica y poder sacar la muestra de la cámara de carga, se utiliza un interruptor de presión MKS 241 de 1000 Torr, el cual indica con un mensaje en la pantalla del ordenador que ha alcanzado la presión atmosférica. Esta cámara también incluye un complejo mecanismo, consistente en un brazo

acoplado magnéticamente para la introducción de la oblea en la cámara principal. La oblea se coloca de forma manual en el brazo de carga que se introduce en el reactor a través de una entrada provista de una válvula de vacío de guillotina. El movimiento del brazo se controla por acoplamiento magnético con un cilindro de aire comprimido situado debajo de la cámara de precarga. Su control se realiza desde el ordenador y está limitado por microinterruptores. Una vez que la oblea se ha introducido en la cámara, se puede elevar por medio de unos pivotes cerámicos para permitir la extracción del brazo, y poder cerrar la válvula de comunicación entre las cámaras para pasar a evacuar la cámara principal. El paso siguiente será bajar los pivotes para dejar la oblea encima del portasustratos y preparada para iniciar el proceso.

El **portasustratos** permite la aplicación de voltajes de RF y está fabricado con aluminio anodizado con un aislante cerámico y juntas de Vitón. El equipo dispone de un portasustratos calentable mediante resistencias eléctricas, diseñado para soportar desde temperatura ambiente hasta ~ 450 °C.

La **fente ASTeX ECR** consta de una cámara de alto vacío, dos electroimanes refrigerados por agua, con sus fuentes de intensidad correspondientes de 5 kW y 2.5 kW respectivamente, y una fuente de microondas de 1500 W de potencia. La fuente también incluye un circulador de microondas, acopladores direccionales, tres sintonizadores y un acoplador simétrico de plasma. La fuente está montada verticalmente sobre la parte superior del sistema de vacío. La colocación de los electroimanes se ajusta con el fin de optimizar el flujo de iones hacia el sustrato.

En el esquema que se muestra en la figura 2.4 puede verse que la fuente dispone de una entrada de gas en la zona superior, al lado de la ventana de cuarzo de entrada de las microondas, y otra inferior por la que entran en la cámara los gases que se utilizan en el proceso, a través de una tubería en anillo, a lo largo de cuyo perímetro hay cuatro salidas equidistantes con unos tubos de unos 3 cm de

largo, dirigidos radialmente hacia el sustrato, por lo que la boca de salida queda situada a unos 5 cm inmediatamente del mismo.

Esta fuente ECR consigue acoplar de forma eficiente la energía de las microondas con los electrones, resultando un alto porcentaje de especies ionizadas en el gas (1-10%). Además, el confinamiento magnético conseguido por los electroimanes, incrementa la probabilidad de colisiones electrón-neutro, mejorando la eficiencia. Una gran fracción de las moléculas de gas no ionizadas son radiales, especies atómicas o moléculas excitadas.

2.2.1.2.- Sistemas de control eléctrico y electrónico

En el equipo PlasmaQuest 357 ECR, todas las funciones se controlan y monitorizan con un ordenador personal, con software propio específico de control. Una pantalla típica de un paso de proceso se muestra en la figura 2.5. En la columna de la izquierda se muestran los gases disponibles, así como distintos parámetros a controlar, tales como la presión, la potencia de microondas, el tiempo de proceso y los valores de los electroimanes que generan el campo magnético. En la columna nominada con “*settings*” es donde se introducen los valores deseados para los flujos de gases y tiempo de proceso programado, así como los parámetros adecuados de corriente para los electroimanes y la potencia de microondas a emplear en el proceso. En el centro de la pantalla aparecen las lecturas de los valores realmente obtenidos por los medidores de flujo y las presiones en la cámara durante el proceso. En las columnas de la derecha se indica la posición, de apertura o cierre, de las válvulas y el estado de los diferentes sensores del equipo.

Functions	Settings	Readings	Drivers	Sensors
Gas 0 O2	.0000 sccm	.0000 sccm	Loader	Loader @ Home
Gas 1 N2	.0000 sccm	.0000 sccm	Entrance Open	Loader @ Chamber
LiBRE	.0000 sccm	.0000 sccm	Entrance Close	Entrance Open
libre(ch4	.0000 sccm	.0000 sccm	Pins	Entrance Closed
Gas4 H2	.0000 sccm	.0000 sccm	MC Roughing	MC Crossover
Gas 6 Ar	.0000 sccm	.0000 sccm	MC Foreline	MC Transfer
LiBRE	100.0 sccm	.0000 sccm	MC Hivac	MC Process
Gas8CHF3	.0000 sccm	.0000 sccm	Gasline Purge	MC Pump Ready
Gas 9 CH4	.0000 sccm	.0000 sccm	Cold Cathode Iso	MC Turbo Ready
Gas10SiH4	.0000 sccm	.0000 sccm	Baratron Isolator	Baratron Over
	40.00 sccm	.0000 sccm	Range Select	Baratron Range
	.0000 sccm	.0000 sccm	Zero Bypass	LL Atmosphere
	.0000 sccm	.0000 sccm	Remote Zero	LL Crossover
	.0000 sccm	.0000 sccm	LL Roughing	LL Transfer
	.0000 sccm	.0000 sccm	LL Foreline	LL Turbo Ready
	.0000 sccm	.0000 sccm	LL Hivac	Endpoint
Pressure	.0000 mtorr	-95.61 mtorr	LL Purge	
Microwave	.0000 watts	.0000 watts	MFC Enable	
Reflected	N/A	.0000 watts		
Rf bias	.0000 volts	.0000 volts		
power	.0000 watts	.0000 watts		
Upper Magnet	.0000 amps	.0000 amps		
Middle Magnet	.0000 amps	.0000 amps		
Lower Magnet	.0000 amps	.0000 amps		
Bath	N/A	-1000. °c		
Foreline	N/A	-2000. mtorr		
Time	30.00 secs			
			MC Baratron range: 100.0 mtorr	
Make a selection.				
			Range: < n >	
Directory:		Process:	Step:	
EDIT MODE		System Tolerance: 100.0 %		
1	2	3	4	5
6	7	8	9	10

Figura 2.5.- Software de control del equipo PlasmaQuest 357 ECR

Hay un modo de funcionamiento del software que permite la manipulación directa de las distintas válvulas, así como la posibilidad de introducir valores para los distintos parámetros, sin más que pulsar con el ratón sobre la opción deseada. Operando de esta forma es posible, por ejemplo, abrir o cerrar cualquier válvula sin más que pulsar una vez en el campo correspondiente de la columna etiquetada como “Drivers”. Este modo de funcionamiento es arriesgado y debe evitarse. El modo normal de funcionamiento consiste en ejecutar un proceso previamente grabado y que consta de distintos pasos en los que se van variando los tiempos y flujos de gases para el proceso concreto que se quiere realizar. Ejecutando el proceso de esta forma quedan fijados los valores adecuados de los puntos de paso para una operación segura. En el apéndice B se presentan los pasos que es necesario incluir en cada programa para los procesos que se realizan a lo largo del presente trabajo.

La electrónica principal está integrada en el chasis del reactor, mientras que el ordenador y el monitor se encuentran separados con el fin de prevenir la interferencia magnética con el tubo de rayos catódicos.

2.2.1.3.- Sistema de gases

Los gases se introducen en la cámara principal a través de los controladores de flujo localizados en la parte posterior del equipo, y repartidos en dos grupos. En la parte superior se encuentran los controladores de los gases que se introducen en la fuente ERC y en la parte inferior los controladores que introducen los gases en la zona inferior de la cámara de reacción. El sistema, inicialmente, permite hasta nueve gases distintos.

Los controladores de flujo de gases (*mass flow controllers*) son de MKS. Los factores de calibración que se emplean en ellos son los proporcionados por el fabricante y pueden introducirse mediante un modo de configuración en el software del equipo. El flujo mínimo que se puede controlar es aproximadamente un 1% del valor máximo que admiten (fondo de escala), con una precisión en la medida mejor de un 0.1% del fondo de escala. Los controladores colocados en las líneas de gases utilizadas permiten los siguiente flujos:

N ₂ : hasta 500 sccm *	CH ₄ : hasta 39 sccm
Ar: hasta 140 sccm	SiH ₄ : hasta 700 sccm
H ₂ : hasta 500 sccm	

La pureza de la botella de CH₄ es del 99.995%, las de N₂ y H₂ del 99.999%, y la del Ar del 99.9995%. Por razones de seguridad, el silano se emplea diluido al 5% en argón, dadas sus especiales características de gas explosivo y tóxico.

* sccm: Centímetros cúbicos por segundo en condiciones estándar de presión y temperatura

2.2.2.- Deposición de películas delgadas con plasma de resonancia ciclotrón de electrones excitado por microondas.

Utilizando una fuente de microondas adecuada, se pueden generar plasmas y mantenerlos en un rango de presiones que va desde debajo del mTorr hasta varias atmósferas^[3]. Los plasmas de alta presión y alta temperatura (≥ 1000 °K) son viables para aplicaciones tales como tratamientos térmicos y, por otra parte, la ausencia de los electrodos unida a la capacidad de mantener altas densidades de especies cargadas a bajas presiones ($\leq 10^{-4}$ Torr), son las características que hacen atractiva la utilización de estos plasmas para la deposición de capas delgadas. Actualmente, el tipo de plasma de microondas que más interés ha despertado y que más desarrollo está consiguiendo, es la formación de plasma por resonancia ciclotrónica de electrones a baja presión y a baja temperatura.

2.2.2.1.- Conceptos básicos

El principio de funcionamiento del plasma por resonancia ciclotrónica de electrones, como su propio nombre indica, consiste en conseguir la máxima transmisión de energía por acoplamiento de la frecuencia de microondas con la frecuencia natural del movimiento circular de los electrones en un campo magnético estático.

Antes de introducir la resonancia ciclotrón de electrones, se van a describir las bases generales en las que está basado, así como efectos asociados que también tienen su importancia.

Una partícula cargada con velocidad, v , dentro de un campo magnético, B , estático, experimenta una fuerza

$$F = q (v \times B) \quad [2.3]$$

siendo q la carga de la partícula.

Si descomponemos la velocidad en su componente paralelo y perpendicular al campo magnético, tendremos que sobre la componente paralela al campo \mathbf{B} la fuerza es cero, manteniéndose su magnitud y dirección, y por tanto sigue un movimiento uniforme en la dirección del campo magnético, mientras que como la fuerza dada por [2.3] es perpendicular a la componente perpendicular de la velocidad, su efecto es cambiar continuamente la dirección de esta componente de la velocidad, pero no su magnitud, resultando un movimiento circular uniforme. El efecto de ambas contribuciones es generar un movimiento uniforme en la dirección del campo magnético y un movimiento circular alrededor del campo con velocidad angular que puede calcularse, ya que al ser una trayectoria circular uniforme se debe verificar que la fuerza que varía la dirección de la partícula sea

$$m \frac{v^2}{r} = qvB \quad [2.4]$$

y como $v = \omega \cdot r$ se obtiene

$$\omega = \frac{qB}{m} \quad [2.5]$$

En la figura 2.6a se representa el movimiento de una partícula cargada en un campo magnético uniforme^[4]. En realidad, el campo magnético no suele ser uniforme y la trayectoria de la partícula, por tanto, no es circular, sino que el radio de la trayectoria de la partícula cargada disminuye conforme aumenta la intensidad del campo magnético. Así, una partícula cargada moviéndose en la dirección en la que aumenta la intensidad del campo magnético, describe una hélice cuyo radio decrece continuamente, como puede verse en la figura 2.6b.

Además, en este caso la componente de la velocidad paralela al campo no permanece constante sino que disminuye, decreciendo a su vez el paso de la hélice. Esta situación plantea un caso de especial interés por su aplicación práctica. Si el campo magnético como en la figura, tiene simetría axial y las líneas del campo convergen lentamente, considerando que la energía cinética de

la partícula permanece inalterada, al ser la fuerza de Lorentz [2.3] perpendicular a la velocidad y, por tanto, no realizar trabajo, se puede demostrar^[4,5,6] que el momento dipolar magnético, \mathbf{m} , es una constante de movimiento. Para una carga puntual que se mueve circularmente, tendrá la expresión

$$\mathbf{m} = -\left(\frac{m_0 v_{\perp}^2}{2B^2}\right)\mathbf{B} \quad [2.6]$$

donde lleva implícito que la dirección de \mathbf{m} es opuesta a la de \mathbf{B} .

En el caso que nos ocupa, \mathbf{B} tiene simetría axial (eje Z) y varía lentamente en el espacio, lo que permite realizar algunas aproximaciones. Partiendo de $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$ de la ecuación de Maxwell, y bajo la hipótesis de que las líneas del campo magnético convergen lentamente, se encuentra^[6] que

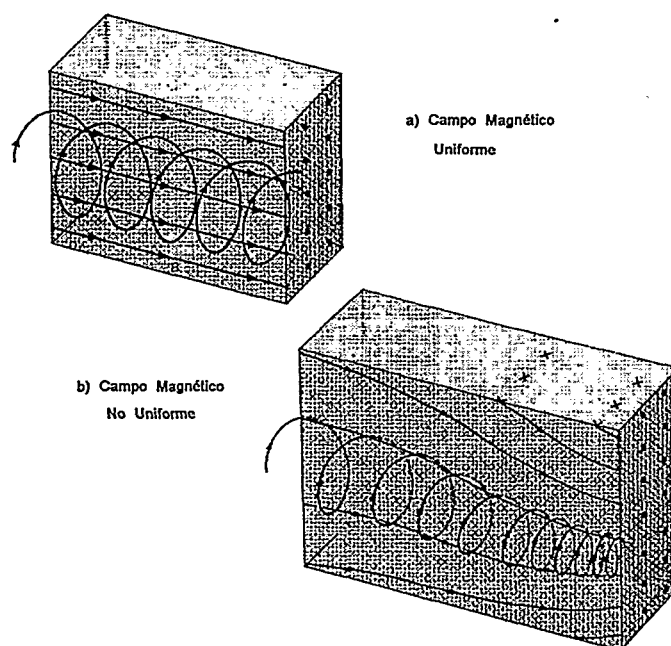


Figura 2.6.- Trayectoria de una partícula cargada que se mueve oblicuamente en un campo magnético uniforme (a) y en uno no uniforme (b).

$$\frac{1}{2}m_0v_{||}^2 - \mathbf{m} \cdot \mathbf{B} = \text{const} = E \quad [2.7]$$

siendo $v_{||}$ la componente de la velocidad paralela a \mathbf{B} . Si se toman en cuenta las direcciones opuestas de \mathbf{m} y \mathbf{B} mostradas en [2.7], se deduce de esto que, conforme la partícula se mueve en una región de \mathbf{B} mayor, su energía cinética longitudinal decrece, y cuando $\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}$ resulte ser igual a E , la partícula invertirá su dirección y regresará a la región de campo magnético mas débil. Esto concuerda con la existencia de una componente z de la fuerza^[5,6] (componente paralela) que actúa sobre las partículas, en dirección opuesta a B_z creciente, y acelera las partículas hacia la región de campo más débil. Las partículas girando en hélice que se aproximan a una región con un campo magnético más fuerte son deceleradas, es decir, su componente paralela, $v_{||}$, decrece. Por otro lado, la conservación de la energía requiere que el movimiento circular, v_{\perp} , sea acelerado. Si la convergencia del campo magnético es suficiente, la partícula girará cada vez más rápido en una espiral elíptica decreciente hasta que, finalmente, sea reflejada hacia la región de campo magnético más débil.

Por lo tanto, a medida que un campo magnético aumenta en intensidad comienza a actuar de reflector de partículas cargadas, como si fuera un espejo magnético. Este efecto se puede utilizar para contener y confinar el plasma o los gases ionizados. Las partículas moviéndose en dirección perpendicular a la dirección principal del campo \mathbf{B} , son curvadas en órbitas circulares: a lo largo de la dirección principal del campo las partículas son deceleradas y finalmente reflejadas por las líneas de campo convergentes. Con esta configuración de campo magnético se puede conseguir un espejo magnético, y si se emplean dos espejos como se muestra en la figura 2.7 se consigue un sistema de confinamiento de plasma.

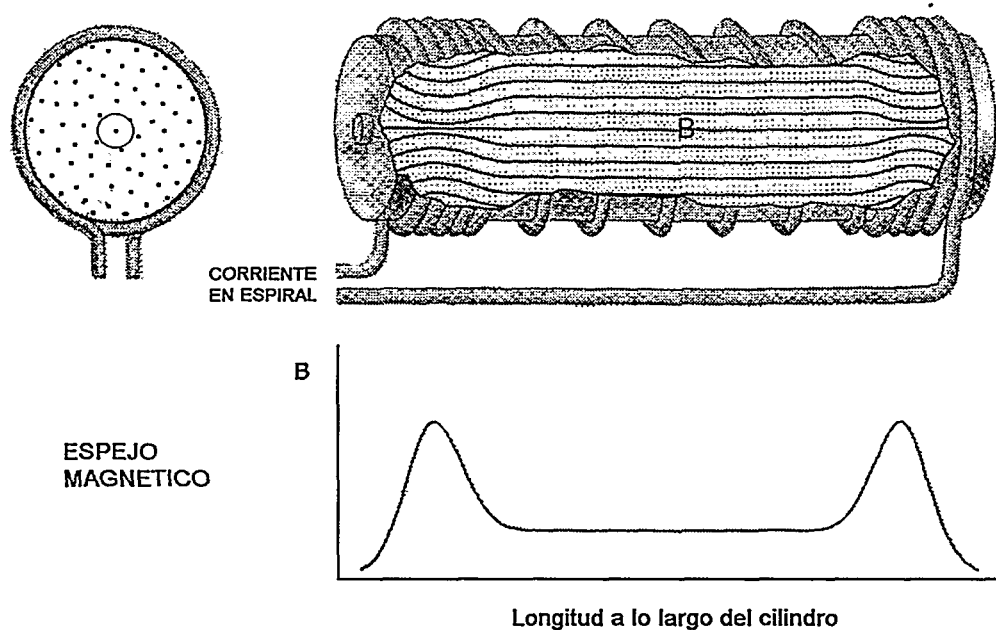


Figura 2.7.- sistema de espejos magnéticos para confinamiento de plasma

Concretando para el caso en que las partículas cargadas son electrones, otro efecto que se puede producir en una configuración de campos magnéticos y eléctricos adecuada es la resonancia ciclotrón, que constituye la base fundamental de la técnica de deposición que se va a utilizar en el presente trabajo.

Como los electrones tienen un movimiento circular uniforme, una aproximación sencilla para ver el efecto de la frecuencia de resonancia es considerar a los electrones con una fuerza aplicada $F = mv^2/r = m\omega^2 r = kr$, con $k = m\omega^2$ y, por tanto, con un movimiento armónico de frecuencia ω y trayectoria

$$r = r_o \cos(\omega t) \quad [2.8]$$

y aplicar sobre ellos una fuerza externa dada por

$$F = qE \cos(\omega_E t) \quad [2.9]$$

en este caso debida al campo eléctrico aplicado de las microondas. La ecuación de movimiento de los electrones vendrá dada ahora por

$$m_e \frac{d^2 r}{dt^2} = -kr + qE \cos(\omega_E t) \quad [2.10]$$

que tiene como solución estacionaria

$$r = \frac{qE/m}{(\omega_E^2 - \omega^2)} \cos(\omega_E t + f) \quad [2.11]$$

De esta expresión se deduce que eligiendo ω_E lo más cercana posible a ω , se consigue incrementar drásticamente la amplitud del movimiento de los electrones, ya que en esas condiciones la fuerza externa aplicada sobre los electrones (e^-) por el campo eléctrico de las microondas está en fase con la frecuencia natural de giro de los e^- , incrementando su energía durante la mayor parte del ciclo. En estas condiciones es cuando los electrones pueden recibir mayor energía de la fuente de excitación externa. La frecuencia de resonancia se dará cuando

$$\omega_E = \omega_{ce} = \frac{eB}{m_e} \quad [2.12]$$

donde e es la carga del electrón, B el módulo del campo magnético y m_e la masa del electrón.

En un sistema real, debemos considerar pérdidas de energía por múltiples factores que hacen que la amplitud del movimiento venga limitada por un valor máximo y no se haga infinito como implicaría la aplicación rigurosa de la ecuación [2.11]. En la figura 2.8 se muestra el efecto sobre las trayectorias al aplicar un campo eléctrico de frecuencia, ω_E (con $\omega_E = \omega_{ce}$) y perpendicular al campo magnético uniforme. Los electrones describen una trayectoria en espiral

incrementando su amplitud.

El acoplamiento o frecuencia de resonancia ocurre cuando la frecuencia de giro de los electrones se iguala a la frecuencia de excitación de la radiación electromagnética de microondas. En la formación de un plasma, esta condición sólo puede ser satisfecha en un volumen dentro del plasma donde se ajusta el módulo del campo magnético para verificar que $\omega = \omega_{ce}$, y además donde una componente del campo eléctrico sea perpendicular al campo magnético. Los electrones son

acelerados en este volumen ECR y consiguen ionizar y excitar el gas neutro. El resultado es un plasma de baja presión, casi sin colisiones entre los iones de los precursores que forman parte del plasma, y en el que se puede variar el estado de ionización cambiando la presión del plasma, la relación entre los flujos de gases y la potencia de microondas de entrada.

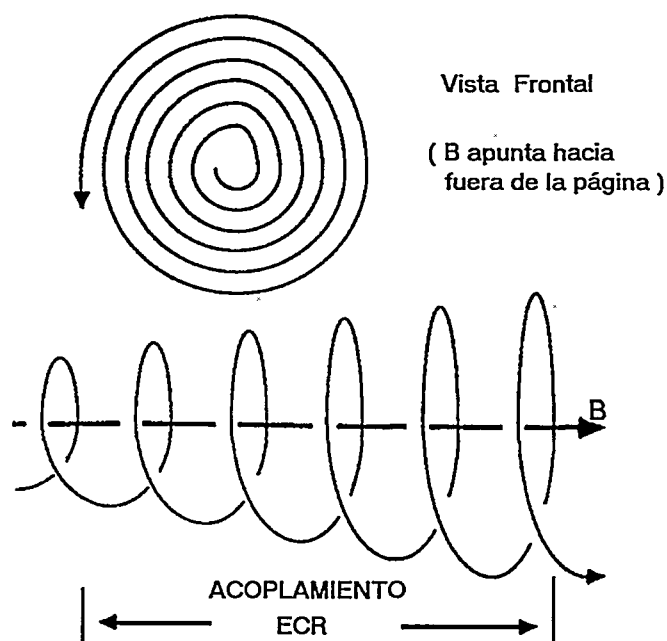


Figura 2.8.- Acoplamiento ECR de los electrones al entrar en resonancia con un campo

$$E = E_0 e^{i\omega t} \text{ cuando } \omega = \omega_{ce} \text{ y } E_0 \perp B$$

2.2.2.2.- Acoplo de energía y transferencia de potencia en un plasma ECR

Pasando a estudiar un sistema más real, para estudiar el acoplo de energía se tendrá en cuenta que en un plasma de microondas en estado estacionario, debe verificarse que la potencia absorbida por el plasma sea igual a las pérdidas de energía en el volumen total del plasma:

$$P_{abs} = P_{perd} \quad [2.13]$$

Considerando en primer lugar el proceso de absorción, éste incluirá la absorción de la energía de microondas tanto por los iones como por los electrones. Sin embargo, como el trabajo entre colisiones realizado por un campo eléctrico sobre una partícula cargada varía de forma inversamente proporcional con la masa de la partícula, la energía suministrada a un electrón es mucho mayor que la energía impartida a un ion. Por consiguiente, y de manera general, se despreciará la transferencia directa de energía del campo eléctrico a los iones. Una vez despreciada esta contribución directa, los mecanismos que se encargan de transferir la energía electromagnética al plasma son las colisiones elásticas e inelásticas (calentamiento Joule) además de la transferencia de energía directamente al gas de electrones por resonancia ciclotrón. El proceso de absorción implica que, en primer lugar, el gas de electrones es calentado directamente por el campo eléctrico, y éste transfiere su energía al gas neutro y a los iones por colisiones elásticas e inelásticas.

Respecto al proceso de pérdidas podemos considerar básicamente tres términos:

- Pérdidas por colisiones elásticas.
- Pérdidas por colisiones inelásticas.
- Pérdidas por conducción y convección.

Las pérdidas de potencia del plasma dependen de factores como la geometría del reactor, presión, tipo de gas y densidad de electrones.

Sintetizando en forma de ecuaciones lo comentado anteriormente, se llega a que la potencia absorbida por unidad de volumen depende de la posición considerada en el interior del plasma y viene dada por^[3]

$$\langle P \rangle_{abs}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \text{Re} [\mathbf{E}(\mathbf{r}) \cdot \tilde{\sigma}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r})^*] \quad [2.14]$$

Donde el tensor conductividad compleja del plasma, $\tilde{\sigma}(\mathbf{r})$, y el campo eléctrico $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ son funciones de la posición en el plasma.

Si se escribe esta ecuación en términos de potencia absorbida por el gas de electrones^[7] en ausencia de un campo magnético estático, la densidad de potencia media absorbida es

$$\langle P \rangle_{abs}(\mathbf{r}) = \frac{N_{eo}(\mathbf{r})e^2}{2m_e\nu_e} \left[\frac{\nu_e^2}{\omega^2 + \nu_e^2} \right] |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2 \quad [2.15]$$

donde $N_{eo}(\mathbf{r})$ es la densidad de electrones independiente del tiempo, $|\mathbf{E}(\mathbf{r})|$ la magnitud del campo eléctrico, y ν_e la frecuencia de colisión efectiva para los electrones.

Introduciendo un campo magnético uniforme y estático, y considerando el caso más sencillo cuando el campo eléctrico variable con el tiempo es perpendicular al campo magnético estático, la densidad de potencia media absorbida por el gas de electrones se puede expresar como

$$\langle P \rangle_{abs}(\mathbf{r}) = \frac{N_{eo}(\mathbf{r})e^2\nu_e}{2m_e} \left[\frac{1}{\nu_e^2 + (\omega^2 - \omega_{ce}^2)} + \frac{1}{\nu_e^2 + (\omega^2 + \omega_{ce}^2)} \right] |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2 \quad [2.16]$$

A baja presión, $\nu_e \ll \omega$, y esta ecuación tiene un polo en $\omega = \omega_{ce}$ indicando un máximo en la potencia absorbida, incluso para campos eléctricos pequeños. Conforme se incrementa la presión $\nu_e \rightarrow \omega$, con $\omega = \omega_{ce}$ y la ecuación [2.16] se convierte básicamente en la [2.15], lo que indica que, a presiones elevadas, el proceso de absorción de energía se produce por colisiones y el campo magnético tiene poco efecto para la activación del gas de electrones.

2.2.2.3.- Consideraciones de un sistema real de plasma ECR de microondas

Como ya se ha descrito, la resonancia ciclotrón de electrones (ECR) consiste en el acoplamiento de la energía de microondas con la frecuencia natural de un gas de electrones bajo un campo magnético estático. A la frecuencia industrial de microondas disponible de 2.45 GHz, la frecuencia de resonancia $\omega_{ce} = eB/m_e$ ocurre para un campo magnético de 875 Gauss. En la zona de resonancia así creada, se consigue que el campo eléctrico de microondas transfiera energía eficientemente al gas de electrones. Estos electrones son los que transfieren la energía a los iones y moléculas del gas. También es el campo magnético el que atrapa los electrones en el gas evitando su difusión hacia las paredes y consiguiendo altas densidades de plasma para presiones bajas, del orden de 10^{-4} Torr.

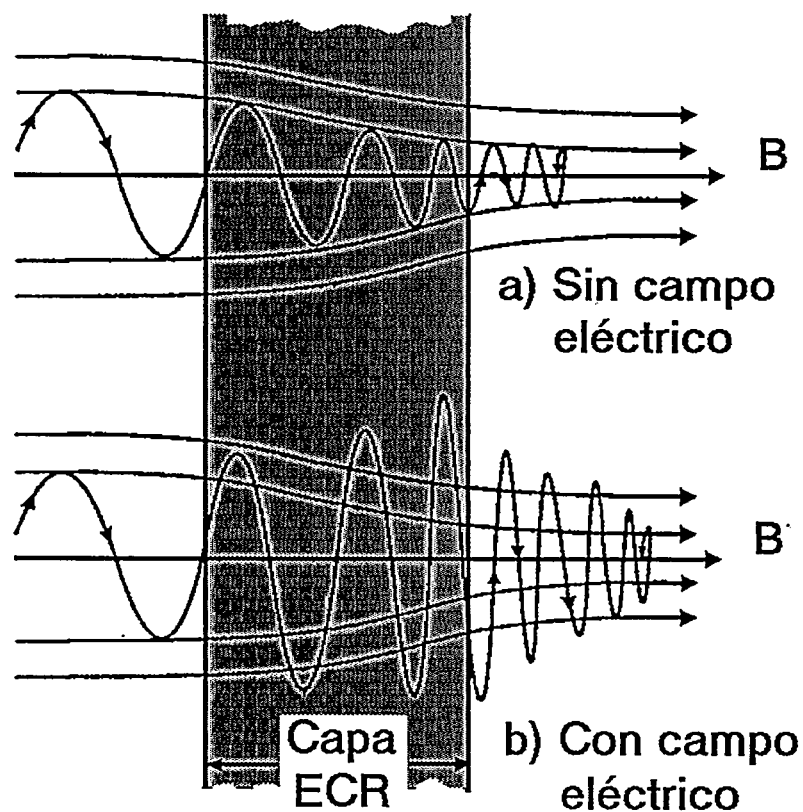
En la práctica, un plasma ECR se forma con un campo magnético estático no uniforme. Este campo magnético se produce mediante bobinas magnéticas y suele tener configuración de “*espejo magnético*”. El movimiento de los electrones en ausencia de un campo eléctrico, será el indicado en la figura 2.9a. Cuando una partícula cargada se mueve en esta configuración, describe una trayectoria espiral con órbitas transversales al campo magnético y decrecientes, hasta que es reflejada. Entonces cambia de dirección y describe espirales crecientes en dirección contraria. El radio de estas órbitas es pequeño, y para un electrón típico de 4 eV es del orden de 0.05 mm en un campo de 875 Gauss.

Si se aplica un campo eléctrico de microondas transversalmente al campo magnético, se producirá una aceleración ECR de los electrones cuando estos pasan por la región donde $\omega = \omega_{ce}$. Esta región de aceleración es usualmente muy delgada (normalmente menor de 1 mm) y corresponde en la figura 2.9b a la zona sombreada comprendida entre las líneas verticales. Si el electrón está fuera de la región ECR, se consigue acoplar poca energía de microondas. Sin embargo, un electrón medio puede experimentar muchas oscilaciones del campo eléctrico

mientras atraviesa la capa ECR. A baja presión se consigue impartir considerable energía a los electrones con pequeños campos eléctricos (10 - 100 V/cm).

El acoplamiento ECR tiene lugar en un pequeño volumen, ya que cuando los electrones se mueven fuera de la región ECR se puede ignorar tanto la transferencia de energía de microondas como la de las colisiones.

Una vez abandonada la zona ECR los electrones tienen una energía típicamente mayor de 10 eV. La forma de la distribución de energía de estos electrones depende de la intensidad del campo eléctrico aplicado y de la posición, forma y anchura de la zona ECR.



*Figura 2.9.- Movimiento de un electrón en un campo magnético en configuración de espejo.
a) Sin campo eléctrico aplicado y b) con un campo eléctrico perpendicular al magnético.*

El plasma ECR debe poder operar con diferentes gases (o mezcla de gases), diferentes flujos y trabajar en un rango de presiones de 10^{-5} a 0.1 Torr. El sistema de plasma de microondas debe ser, por tanto, adaptable a diferentes condiciones experimentales, siendo capaz de producir plasma estable, repetible y controlable. La figura 2.10 representa un esquema de un sistema general de microondas y su circuito equivalente.

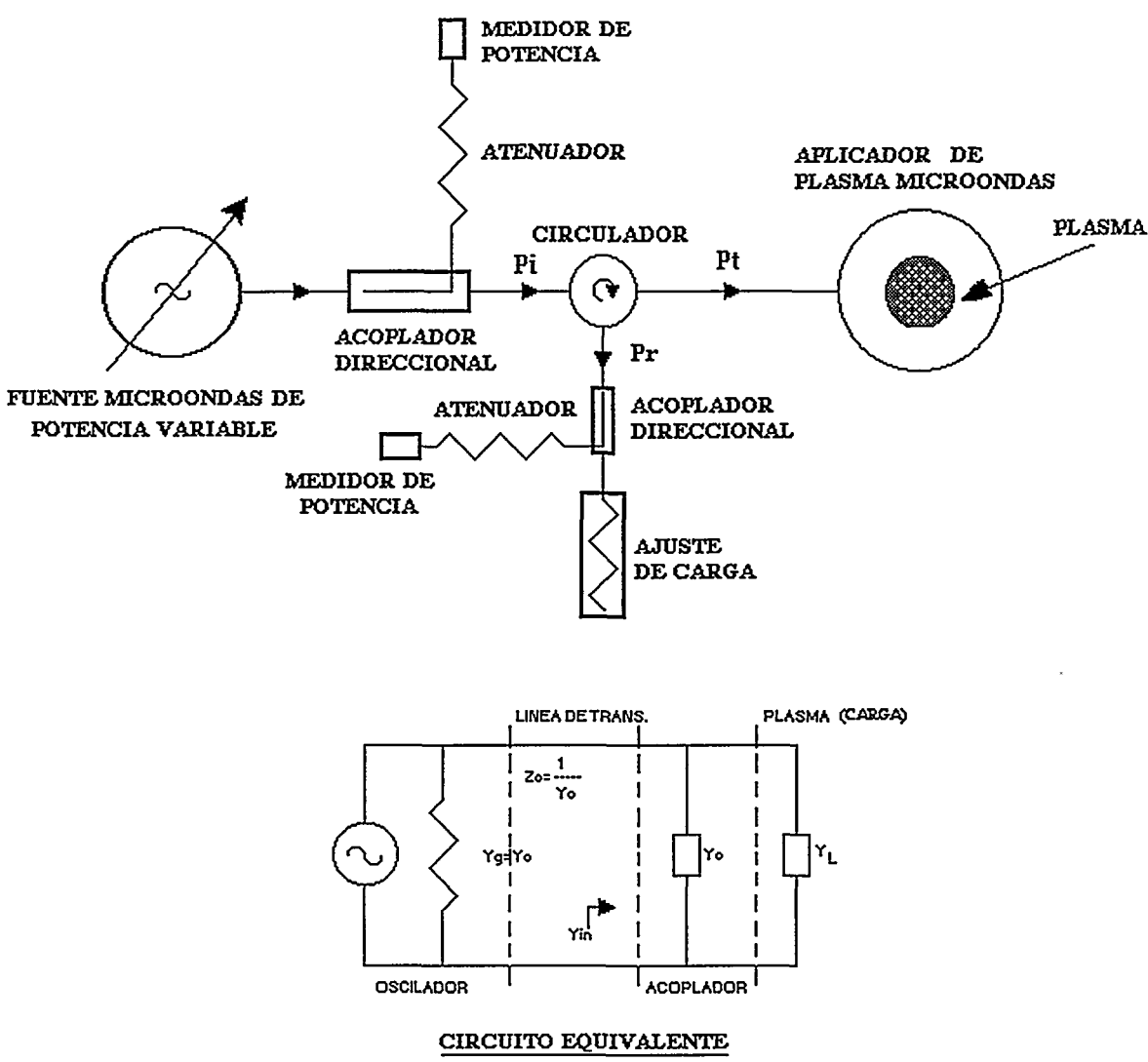


Figura 2.10: Esquema de un sistema general de microondas y su circuito equivalente

El sistema se compone de:

- Fuente de microondas de potencia variable y frecuencia 2.45 GHz.
- Líneas de transmisión con circulador y ajuste de carga, así como medidores de potencia para medir la potencia incidente y la reflejada.
- Aplicador de microondas.
- Plasma de microondas como carga.

Para que un sistema de proceso con plasma sea eficiente, se debe conseguir la máxima transferencia de potencia entre el oscilador de microondas y la carga formada por el aplicador y el plasma. Esto se logra cuando la admitancia de salida del oscilador de microondas, Y_g , sea igual a la admitancia del aplicador y del plasma. La principal dificultad es que la impedancia del plasma es variable, no lineal, e incluso reactiva, dependiendo de las condiciones experimentales, presión y tipo de gases utilizados o flujos de los mismos. Los puntos a tener en cuenta para que un sistema ECR sea eficiente son:

- 1.- Una **fuentes de microondas** convenientemente filtrada, de frecuencia constante y potencia variable.
- 2.- Utilización de un **circulador**, que permita funcionar al oscilador en condiciones de carga óptimas, independientemente de las variaciones del plasma. Otra función del circulador, es proteger al oscilador de una elevada potencia reflejada en condiciones de cargas desequilibradas.
- 3.- Posibilidad de medir exactamente la **potencia incidente y la reflejada**.
- 4.- Un método de **ajuste de la carga** aplicada para las diferentes condiciones del plasma.

2.2.2.3.1.- Configuración del reactor de plasma ECR-CVD PlasmaQuest 357

Hoy en día, se dispone de diferentes diseños de fuentes ECR. La más habitual es la configuración que implica el uso de dos electroimanes en configuración de espejo magnético. Estos diseños confinan los electrones de baja energía entre los dos electroimanes, mientras que simultáneamente proporcionan

un campo magnético divergente, con el fin de dirigir los iones desde la zona de resonancia a la zona donde se encuentra el sustrato. Esta fuente se muestra en la figura 2.11, y está especialmente diseñada para trabajar más eficientemente con presiones inferiores a 1 mTorr. Según se incrementa la presión de funcionamiento, el confinamiento magnético de los electrones se va reduciendo gradualmente, debido al incremento de colisiones aleatorias de los electrones en la región de espejo magnético. La fuente se hace menos eficiente conforme los electrones y los iones se pierden hacia las paredes.

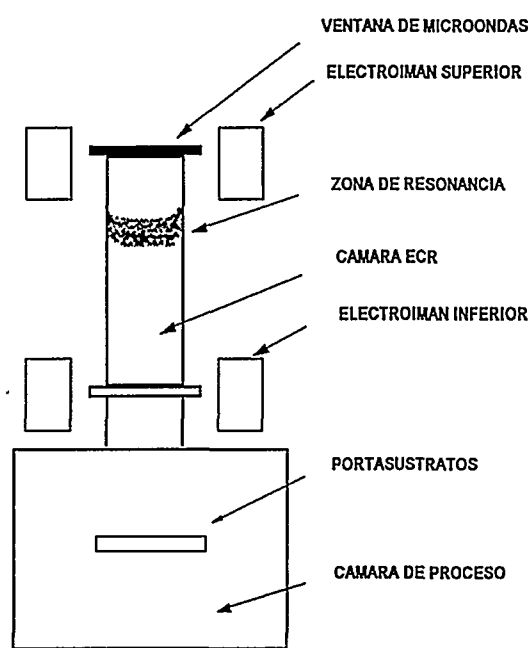


Figura 2.11.- Fuente estándar con dos electroimanes en configuración de "espejo magnético"

En los primeros procesos ECR se utilizaban presiones del orden de 0.5 mTorr, donde la fuente en configuración espejo magnético trabaja más eficientemente. Actualmente los procesos en los que se utiliza ECR implican presiones en el rango de 3 a 5 mTorr. Esta presión es lo bastante baja para tener confinamiento magnético del plasma, aunque resulta demasiado alta para que la fuente en configuración de espejo sea eficiente. La optimización de la fuente requiere un acortamiento

de la misma, intentando generar una zona ECR en un mayor volumen, así como trasladarla más cerca del sustrato. Utilizando un segundo electroimán se consigue focalizar los iones desde la zona de resonancia hacia el sustrato. Un esquema de esta configuración, denominada de bajo perfil, se muestra en la figura 2.12.

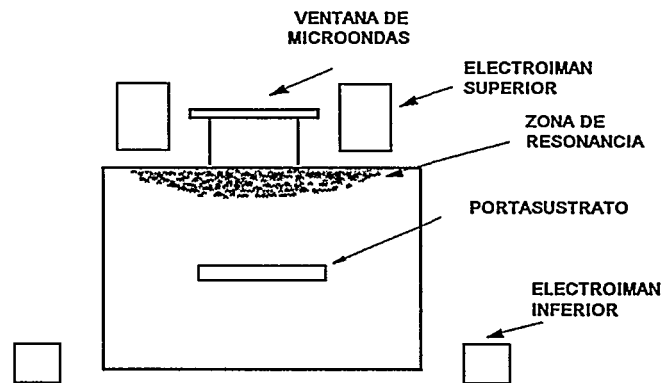


Figura 2.12.- Fuente ECR en configuración de "bajo perfil", con el electroimán inferior por debajo del sustrato. Esta fuente se utiliza en el reactor experimental PlasmaQuest 357

Se puede comparar^[7] la densidad de la corriente de iones en ambas configuraciones. La mayor densidad de corriente de iones en la configuración de bajo perfil, amplía significativamente el área de proceso a una menor energía de microondas, además de tener una mayor uniformidad en la distribución de iones sobre el sustrato.

2.2.2.3.2.- Ventajas del plasma ECR sobre otros plasmas

Los plasmas ECR se incluyen dentro del campo de procesamiento de materiales con multitud de aplicaciones tecnológicas, debido a la posibilidad que ofrecen de trabajar con baja energía pero alta densidad de iones, a baja presión, y a baja temperatura.

Las ventajas de este tipo de plasmas sobre otros puede dar una visión más práctica del proceso ECR:

- **Baja energía:** El plasma ECR produce iones de baja energía, típicamente entre 10-20 eV, en contraste con un plasma de RF en el que las energías son del orden de cientos de electronvoltios.

•**Alta densidad:** La densidad de iones en un plasma ECR es de 10^{11} a 10^{12} cm^{-3} , 100 o 1000 veces mayor que en un plasma de RF capacitivamente acoplado a 13.56 MHz. Además, como las presiones de trabajo son del orden de 10^{-3} Torr, a una densidad de iones de 10^{13} cm^{-3} le corresponde una fracción de ionización en torno al 10% del gas, mucho mayor que en un plasma de RF.

•**Control del haz de iones:** Los iones se forman en la zona ECR y entonces pueden ser focalizados y homogeneizados por electroimanes, como puede verse en las figuras 2.13a y 2.13b. Dependiendo de la óptica, los iones pueden ser dispersados o colimados. La corriente de iones resultante puede usarse para atacar o para depositar capas. El control del haz ECR es más pronunciado a presiones por debajo de 10 mTorr, para las que las colisiones aleatorias de los electrones son mínimas y su dirección viene determinada por el campo magnético.

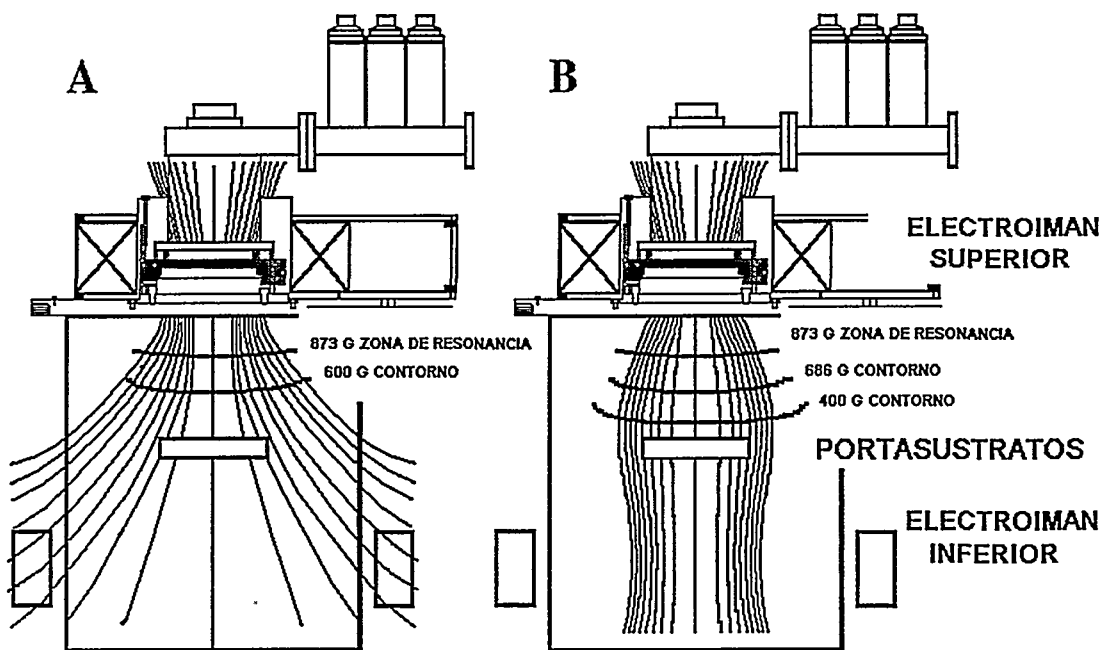


Figura 2.13.- Cálculo^[7] de las líneas del campo magnético en la fuente de microondas ASTeX.

A) Representa las líneas de campo divergentes en la zona del sustrato cuando no hay intensidad en el electroimán inferior

B) Muestra como con el electroimán inferior consigue hacer converger las líneas del campo y colimar el haz de iones hacia el portasustratos, consiguiéndose una densidad de iones mayor sobre la superficie de la oblea.

•**La Fuente ECR es Remota:** En un plasma ECR los iones emanan de una zona bien localizada por el campo magnético resonante. A diferencia de un reactor convencional de RF, el sustrato no está dentro del plasma. La fuente del plasma es independiente de la zona donde se coloca el sustrato.

A modo de conclusión podemos decir que el plasma ECR es un método atractivo para muchos procesos tecnológicos, al ser un plasma sin electrodos y sin colisiones para la generación del plasma, así como por estar disponibles, con la tecnología actual, fuentes de microondas a un coste razonable. Las características que le hacen más atractivo, es el control efectivo de la energía de los iones generados y su direccionalidad, junto con el hecho de que la zona de generación del plasma está separada de la zona de proceso, admitiendo procesos especializados. Destaca sobre todo, la baja presión y temperatura a la que pueden realizarse los procesos, convirtiéndose así en una técnica ideal para utilizarse como alternativa en las complejas secuencias tecnológicas actuales, para la fabricación de los dispositivos semiconductores empleados en microelectrónica.

2.3.- Tratamientos térmicos rápidos (RTA)

Los tratamientos térmicos rápidos de corta duración pueden llevarse a cabo por medio de láseres, haces de electrones o equipos RTA (*Rapid Thermal Annealing*), que es el utilizado en el presente trabajo. La ventaja fundamental de estos tratamientos rápidos es la de ser procesos no contaminantes, pues las paredes de la cámara u horno de tratamiento no se calientan como en los hornos convencionales, y el proceso se puede realizar en vacío. Además, como la rampa de temperatura es muy rápida (del orden de 5 segundos) no hay el peligro que existe en los hornos convencionales de que la muestra vaya sufriendo un tratamiento térmico a medida que la temperatura va elevándose lentamente hasta alcanzar la programada. Por ejemplo, para alcanzar la temperatura de 800 °C, un

horno convencional necesitaría una media de una hora, mientras que realizando un tratamiento térmico rápido, se alcanza esta temperatura en cinco segundos.

El equipo de tratamientos térmicos rápidos utilizado es un sistema XM RTCVD de Addax. Su aspecto puede verse en la figura 2.14.

En la figura 2.15 se esquematiza el sistema RTA. Las partes básicas de las que consta el equipo son las siguientes:

- **Horno.** Se compone de una caja doble de acero inoxidable, que posee un alto poder de reflexión. Está refrigerado por agua. Hay dos hileras de lámparas halógenas de cuarzo, que se encuentran situadas una enfrente de la otra, asegurando el calentamiento uniforme de la muestra.
- **Cámara de cuarzo.** Garantiza un espacio cerrado con las condiciones necesarias para el tratamiento de la muestra. El operador deberá asegurarse de que la sobrepresión en la cámara no exceda los 0.2 bar.
- **Portamuestras.** Es de grafito. Tres pivotes aseguran una situación óptima del mismo sobre el soporte que entra y sale de la cámara, y que es de cuarzo.
- **Medida y regulación de la temperatura.** Puede efectuarse por:
 - Un pirómetro de infrarrojo que mide a baja temperatura
 - Un pirómetro de infrarrojo que mide a alta temperatura
 - Un termopar.
- **Caja de gases.** Puede sostener de 1 a 6 líneas de gases, compuestas cada una de elementos modulares. Los gases distribuidos pueden ser neutros o agresivos; dependiendo de su naturaleza será necesario tomar algunas precauciones cuando se trabaje con ellos.
- **Sistema de evacuación de gases.** La evacuación de los gases se realiza por un tubo que se encuentra en la parte delantera de la cámara. La máquina XM está equipada con una línea de purga, una bomba rotatoria y una bomba turbomolecular.

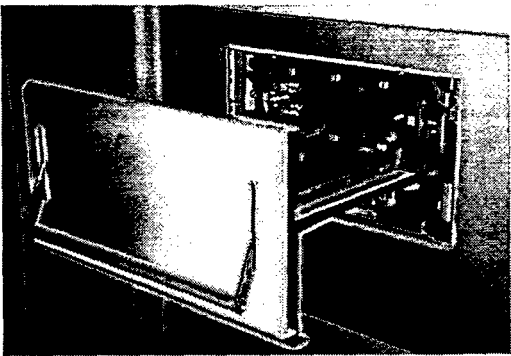
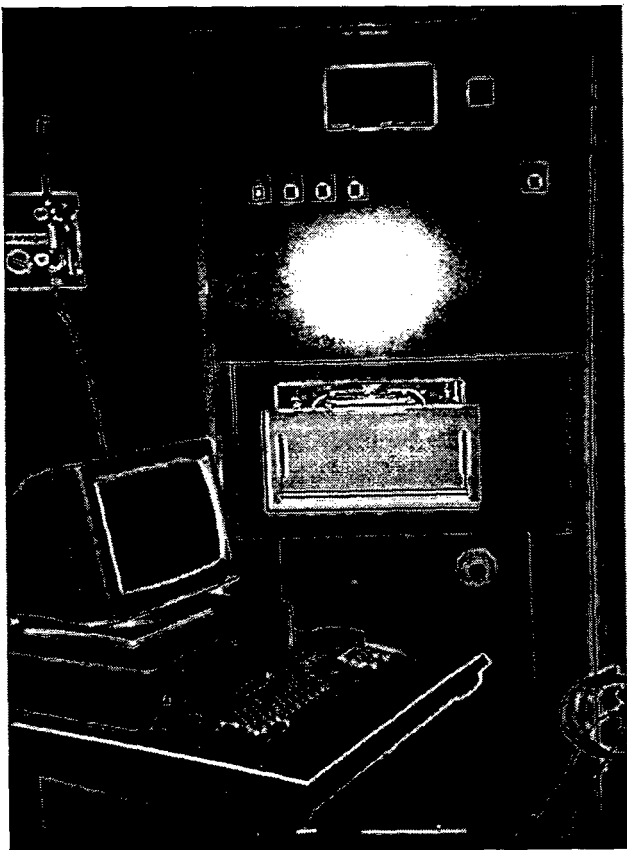


Figura 2.14.- Sistema de tratamientos térmicos rápidos XM RTCVD de Addax, con detalle del portasustratos

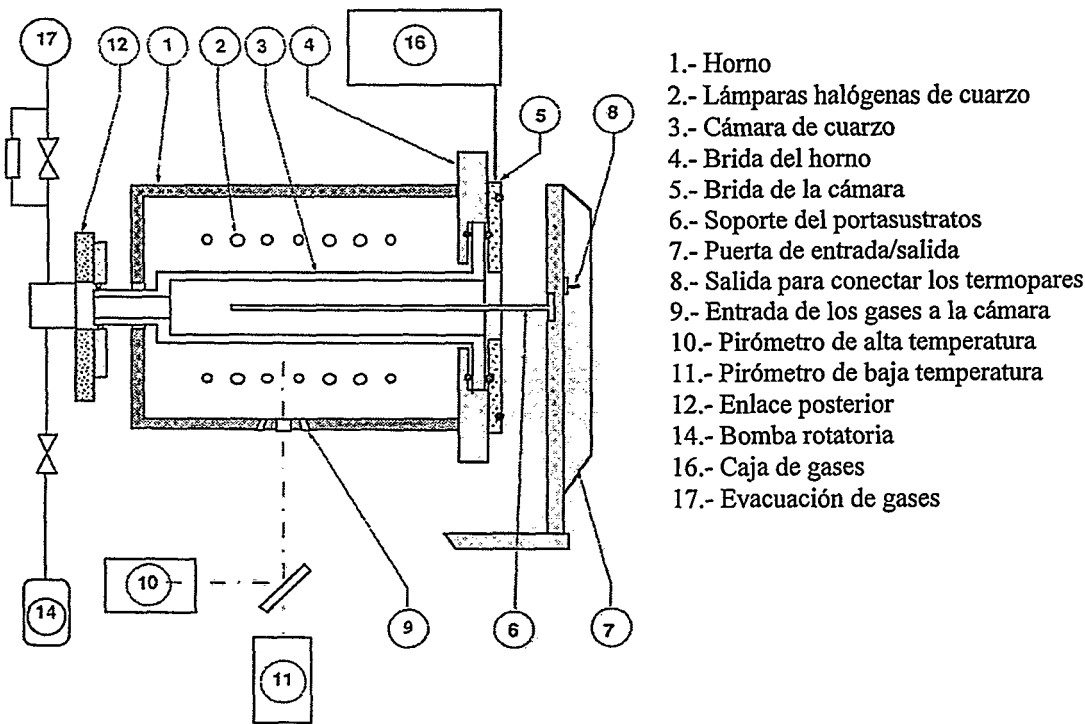


Figura 2.15.- Esquema del sistema de tratamientos térmicos rápidos (RTA)

2.4.- Técnicas de caracterización

2.4.1.- Elipsometría espectroscópica

2.4.1.1.- Principios generales

La elipsometría se ha revelado como una técnica de caracterización óptica especialmente adecuada para el estudio de materiales en capa fina, ya que presenta una alta sensibilidad, del orden de la monocapa.

La elipsometría de reflexión es un método óptico para la caracterización de una interfase o lámina entre dos medios. Se basa en el proceso que resulta de la variación de la polarización. Esta polarización ocurre siempre que luz controlada y polarizada se refleja o transmite a través de la interfase o lámina.

La radiación luminosa que incide sobre una superficie^[9,10] (fig. 2.16) se caracteriza por un vector campo eléctrico que tiene una componente paralela al plano de incidencia E_p^o y una componente perpendicular a este plano, E_s^o . La onda reflejada viene definida por un vector campo eléctrico de componentes E_p^r y E_s^r . Las componentes de la onda reflejada están relacionadas con las de la onda incidente mediante los coeficientes de reflexión complejos r_p y r_s .

$$\begin{aligned}\tilde{E}_p^r &= \tilde{r}_p \tilde{E}_p^o \\ \tilde{E}_s^r &= \tilde{r}_s \tilde{E}_s^o\end{aligned}\quad [2.17]$$

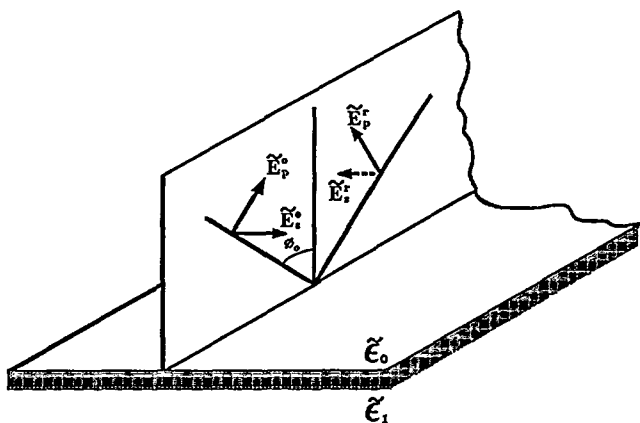


Figura 2.16.- Reflexión de un haz de luz elípticamente polarizada sobre un medio semiinfinito

La elipsometría consiste en medir el módulo y la fase de la relación, ρ , entre los coeficientes de reflexión:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} \quad [2.18]$$

Esta relación es un número complejo, que generalmente se expresa de acuerdo con los ángulos elipsométricos Ψ y Δ :

$$\rho = \tan \Psi \exp(i\Delta) \quad [2.19]$$

donde Ψ es la arcotangente de la relación entre los módulos de los coeficientes r_p y r_s , y Δ es el cambio de la diferencia de fase de la onda en la reflexión:

$$\Psi = \arctan \left(\frac{E_p^r / E_s^r}{E_p^o / E_s^o} \right) \quad [2.20]$$

$$\Delta = (\beta_p^r - \beta_s^r) - (\beta_p^o - \beta_s^o)$$

Teniendo en cuenta la relación [2.18] y las expresiones de los coeficientes r_p y r_s , dadas por las ecuaciones de Fresnel, es posible establecer una relación entre la función dieléctrica, ϵ , del medio que origina la reflexión, y ρ . En el caso en que la superficie se pueda considerar como una interfase abrupta entre dos medios semiinfinitos, homogéneos, isotropos y de permeabilidad magnética $\mu=1$, la función dieléctrica compleja para cada longitud de onda, se representa por la expresión:

$$\tilde{\epsilon}_1 = \tilde{N}_1^2 = \tilde{N}_0^2 \sin^2 \phi_o \left[1 + \tan^2 \phi_o \left(\frac{1 - \tilde{\rho}}{1 + \tilde{\rho}} \right)^2 \right] \quad [2.21]$$

donde ϕ_o es el ángulo de incidencia y N_o es el índice de refracción del medio en el que se propagan las ondas incidente y reflejada. Generalmente, el medio incidente es el vacío, y por tanto $N_o=1$.

Conociendo la constante dieléctrica, es posible calcular el índice de refracción, n , y el coeficiente de extinción, k ($N=n+ik$), aplicando la relación

$$\varepsilon = N^2 = (n^2 - k^2) \pm 2ink \quad [2.22]$$

Por último, podría decirse cuales son los factores que hacen de la elipsometría una técnica particularmente atractiva:

- Es una técnica no destructiva, por lo que resulta idónea para medidas *in situ*.
- Es sensible a los pequeños efectos de interfase, así como a la formación de monocapas de átomos o moléculas.

2.4.1.2.- Elipsómetro espectroscópico de fase modulada Jobin Ivon

Un elipsómetro de modulación de fase es aquel en que se modula el estado de polarización de la luz en un punto de la trayectoria, de manera que es posible obtener información del sistema que se mide a partir del análisis de los armónicos de la señal detectada.

Como principales ventajas del elipsómetro de fase modulada, pueden destacarse dos:

- Ausencia de vibraciones mecánicas de los elementos ópticos, ya que todos son fijos.
- Gran velocidad de adquisición de datos, que es especialmente importante para el estudio *in situ* de la dinámica de crecimiento en capa fina.

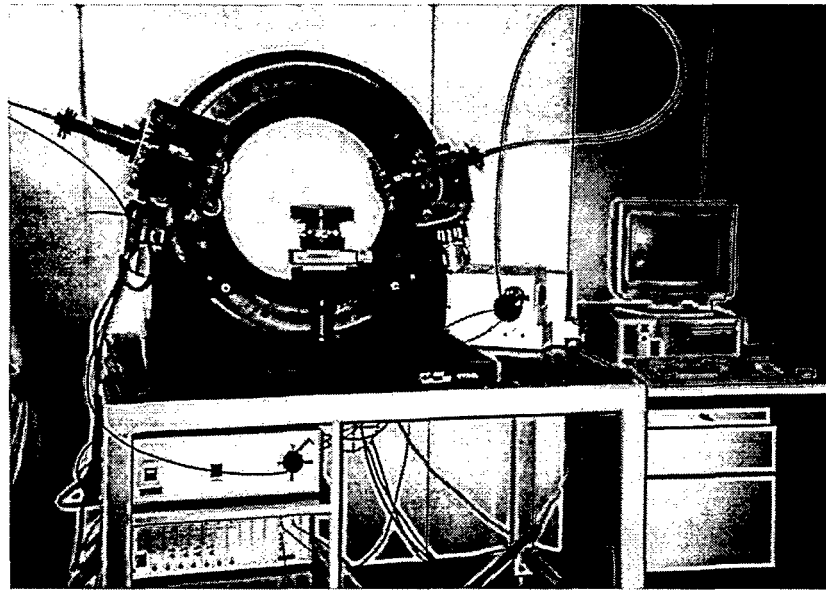


Figura 2.17.- Elipsómetro espectroscópico de fase modulada UVISEL de Jobin Yvon

Todas las medidas de elipsometría del presente trabajo se realizaron con el elipsómetro espectroscópico UVISEL de Jobin Yvon (fig. 2.17). Este equipo permite al usuario analizar la luz polarizada de acuerdo con el ángulo de reflexión y la longitud de onda del haz. Está compuesto por un sistema óptico (cuya disposición es fuente de luz, polarizador, modulador, muestra, analizador y fotodetector), que genera la señal de elipsometría, y por un sistema de adquisición de datos, que trata la señal y calcula los ángulos elipsométricos Ψ y Δ correspondientes a la muestra medida.

Un esquema del equipo puede verse en la figura 2.18. Las partes de las que consta se explican brevemente a continuación^[9,11].

- **Fuente luminosa.** La fuente de luz utilizada es una lámpara de arco de xenón de alta presión de 75 watt, que cubre el margen ultravioleta-visible-infrarrojo. Mediante un diafragma se consigue considerar la fuente luminosa como casi-puntual, y además permite eliminar la luz altamente polarizada que proviene de los electrodos de la lámpara de xenón.

• **Polarizador.** El polarizador y el analizador son dos prismas de calcita con una relación de extinción de 10^{-5} . El polarizador está montado en una placa giratoria manual, que permite una precisión mejor de 0.02° en la orientación.

• **Modulador fotoelástico.** La modulación de la fase de la luz que incide sobre la muestra se realiza mediante un modulador fotoelástico, que varía la polarización del haz de luz mediante una birrefringencia inducida por un esfuerzo mecánico; la birrefringencia aparece en un bloque isótropo de silicio fundido al vibrar en un modo longitudinal correspondiente a la frecuencia fundamental. Como transductor se utiliza un cristal de cuarzo pizoeléctrico, el cual, al aplicar un campo eléctrico sinusoidal de alta frecuencia, induce una vibración mecánica que se propaga como una onda acústica por el bloque de silicio fundido. Ambos bloques tienen un modo de resonancia uniaxial dirigido según el eje Y, y presentan una frecuencia propia de resonancia de 50.357 KHz cuando se aplica un campo eléctrico normal al plano X-Y entre los dos electrodos depositados en caras opuestas del cristal de cuarzo.

El desfase introducido por el modulador fotoelástico es de la forma:

$$\delta(t) = \frac{2\pi nd}{\lambda} P \sin(\omega t) \quad [2.23]$$

donde n y d son el índice de refracción y el grosor del bloque de silicio fundido, respectivamente, λ la longitud de onda de la luz y P es un número proporcional a la amplitud de la fuerza mecánica. Por simplificar la notación, la ecuación anterior queda como

$$\delta(t) = A_m \sin(\omega t) \quad [2.24]$$

donde A_m representa la amplitud de modulación del desfasaje.

• **Muestra.** Es el único elemento reflectante de todo el sistema óptico.

• **Monocromador.** La longitud de onda a analizar se selecciona mediante un monocromador de red de difracción situado detrás del analizador, y que permite medidas entre 1.5 y 4.5 eV. Este monocromador tiene 25 cm. de distancia

focal, con ranuras de entrada y salida regulables micrométricamente. Está dotado de un motor paso a paso con control automático que permite girar la red de difracción con diferentes velocidades.

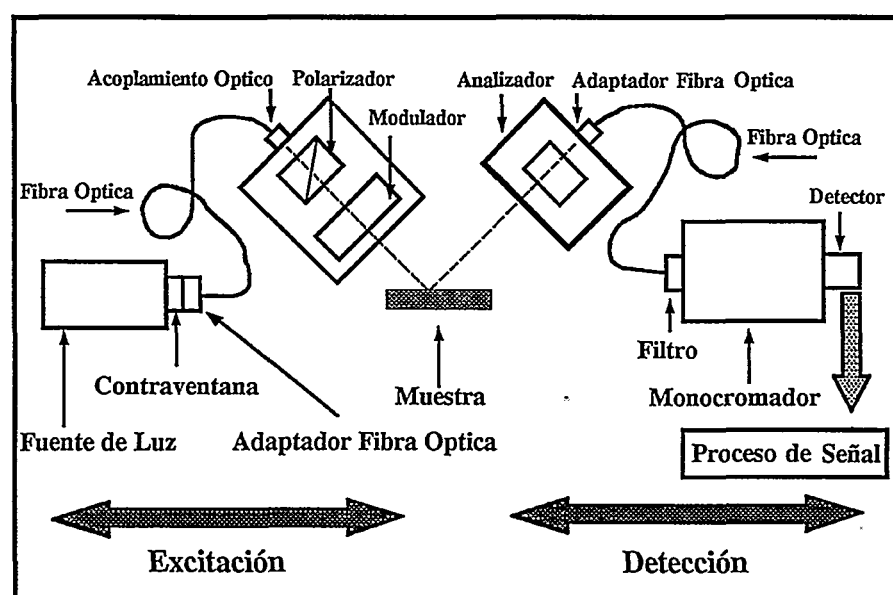


Figura 2.18.- Esquema de la configuración básica del elipsómetro

- **Fotomultiplicador.** Para detectar y amplificar el haz de salida del monocromador, se utiliza un fotomultiplicador con una tensión de aceleración entre 0 y 1000 V. La señal de salida del fotomultiplicador se trata electrónicamente y se envía al sistema de adquisición de datos.

- **Obturador.** Para medir la intensidad detectada por el fotomultiplicador que no corresponde al haz de luz proveniente de la lámpara de xenón (luz del plasma o luz ambiental) se coloca un obturador accionado eléctricamente.

- **Lentes y diafragmas.** Con dos lentes biconvexas de silicio fundido (de 51 y 176 mm. de focal) y dos diafragmas regulables, se focaliza la imagen de la fuente sobre la muestra y sobre la ranura de entrada del monocromador. La superficie de muestra iluminada es una elipse con un área de unos 5 mm² aproximadamente.

• **Filtros.** Para obtener un haz monocromático a la ranura de salida del monocromador, hay que complementarlo con un filtro de orden y un filtro ultravioleta.

La expresión teórica de la intensidad de un haz de luz monocromático tras atravesar la secuencia polarizador-modulador-muestra-analizador, puede calcularse de la forma^[9]

$$I(t) = I_o + I_s \sin \delta(t) + I_c \cos \delta(t) \quad [2.25]$$

donde

$$I_o = \frac{|r_p^2 + r_s^2|}{4} \{1 + \cos 2A \cos 2M \cos 2(M - P) - \cos 2A + \cos 2M \cos 2(M - P) \cos 2\Psi\} \quad [2.26]$$

$$I_s = \frac{|r_p^2 + r_s^2|}{4} \sin 2(M - P) \sin 2A \sin 2\Psi \sin \Delta \quad [2.27]$$

$$I_c = \frac{|r_p^2 + r_s^2|}{4} \sin 2(M - P) \{ \sin 2M (\cos 2\Psi - \cos 2A) + \cos 2M \sin 2A \sin 2\Psi \cos \Delta \} \quad [2.28]$$

Ψ y Δ son los ángulos elipsométricos ya definidos (ecuación 2.19) y P, M y A son las orientaciones respectivas del polarizador, modulador y analizador referidas al plano de incidencia.

Considerando que la modulación presenta sólo el armónico fundamental $\delta(t) = a \sin \omega t$, los desarrollos de Fourier de $\sin(\delta)$ y $\cos(\delta)$ son:

$$\begin{aligned} \sin \delta(t) &= 2 \sum_{m=0} J_{2m+1}(a) \sin(2m+1) \omega t \\ \cos \delta(t) &= J_0(a) + 2 \sum_{m=0} J_{2m}(a) \cos(2m) \omega t \end{aligned} \quad [2.29]$$

donde $J_\nu(a)$ es la función de Bessel de argumento a y orden ν .

Los dos parámetros desconocidos, Ψ y Δ , pueden obtenerse calculando las razones R_ω y $R_{2\omega}$ del armónico fundamental y el segundo armónico respecto a las componentes que no dependen de la frecuencia:

$$\begin{aligned} R_\omega &= \frac{2J_1(a)I_s}{I_o + J_o(a)I_c} \\ R_{2\omega} &= \frac{2J_1(a)I_c}{I_o + J_o(a)I_c} \end{aligned} \quad [2.30]$$

Estas expresiones generales [2.26-2.28] y [2.30] suelen simplificarse, ajustando $J_o(a)=0$ y eligiendo una configuración adecuada de los elementos ópticos. En el caso de las medidas realizadas en este trabajo

$$M-P = 45^\circ ; M=0 ; A=45^\circ$$

con lo que resulta

$$\begin{aligned} |R_\omega| &= 2J_1(a) \sin 2\Psi \sin \Delta \\ |R_{2\omega}| &= 2J_2(a) \cos 2\Psi \end{aligned} \quad [2.31]$$

de donde pueden obtenerse los ángulos elipsométricos.

En el caso de un sistema aire-capa-sustrato (que es el más habitual) y que se muestra en la figura 2.19, la relación que se mide experimentalmente es

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \exp i\Delta = f(n_f, k_k, d_f) \quad [2.32]$$

donde n_f , k_f y d_f son, respectivamente, el índice de refracción, el coeficiente de extinción y el espesor de la capa. Modelizando matemáticamente este sistema, pueden extraerse n_f , k_f y d_f , que suelen ser los parámetros de interés.

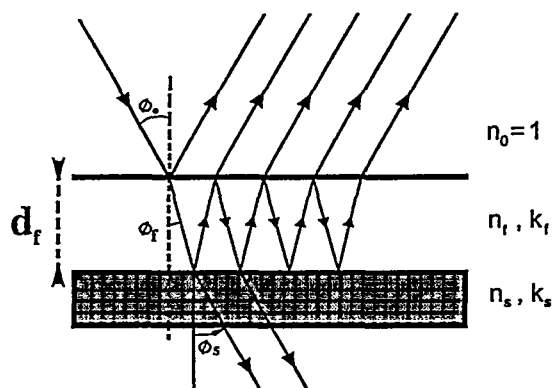


Figura 2.19.- Múltiples reflexiones y absorción de un haz de luz en la estructura aire-capa-sustrato.

El equipo de elipsometría espectroscópica viene acompañado de un software adicional de modelización y ajuste, además de una librería de valores de referencia para diferentes materiales. Con todo ello puede obtenerse el índice de refracción y el coeficiente de extinción de la capa a partir de los ángulos elipsométricos obtenidos para toda la estructura.

De esta forma, partiendo de los ángulos elipsométricos que dan una pseudo constante dieléctrica de toda la estructura multicapa, se puede determinar qué espesor y qué composición de material se ajusta mejor a los datos medidos de toda la estructura, ya que se conocen los valores de las constantes dieléctricas del material y del sustrato a partir de los datos de la librería.

La estructura multicapa se simula suponiendo que tanto el sustrato como cada una de las capas son ópticamente isótropas. Además, puede considerarse que el sustrato y cada una de las capas pueden estar compuestas de la mezcla de tres materiales diferentes. En el caso de considerar una composición mezcla, la

función dieléctrica del sustrato y de las capas se calculan de acuerdo a uno de los siguientes modelos de medio efectivo^[9]:

- **Modelo Maxwell-Garnett (MG):** En este modelo, se describe la mezcla de composición como una inclusión completamente rodeada del componente mayoritario. Para poder utilizar este modelo, es necesario que las fracciones de volumen f_1 y f_2 correspondientes a los componentes 1 y 2 satisfagan las relaciones f_1 y $f_2 \ll 1$. Este modelo incluye un parámetro característico, p , que es el factor de depolarización, y que depende de la forma de inclusión que constituye esta fracción; por ejemplo, $p = 1/3$ si se considera que tienen forma esférica.

- **Modelo de aproximación de medio efectivo de Bruggeman (EMA):** Describe una composición de fases agregadas o mezclas aleatorias de microestructuras. Este modelo incluye como parámetro característico un factor de apantallamiento, q , que depende de la acumulación de carga en las fronteras entre fases agregadas (fronteras de grano). Los valores que resultan más adecuados para este parámetro son $q=1$ si el compuesto es microscópicamente isótropo en dos dimensiones, $q=2$ si el compuesto es isótropo en tres dimensiones, $q=0$ si se tiene aplicado un campo eléctrico perpendicular a la frontera de grano, y $q \gg 1$ si las fronteras internas son paralelas al campo aplicado.

- **Combinación de los modelos EMA y MG (EMAMG):** En este método se describen dos fases agregadas, 1 y 2, con una distribución aleatoria de inclusiones del componente 3. Las fracciones de volumen de los componentes deben satisfacer la relación $f_3 \ll f_1$ y f_2 . en este caso, se supone que las inclusiones son de forma esférica (con factor de depolarización de $1/3$). El parámetro de este modelo es de nuevo el factor de apantallamiento, q , entre las fronteras de grano de las fases 1 y 2, con el mismo sentido que en el modelo EMA.

El proceso de ajuste de los datos medidos con los valores de la librería puede realizarse sobre el espesor de una o más capas y sobre la fracción de composición de una o más capas, con la restricción de que el número de parámetros a ajustar debe ser ≤ 5 .

Como prueba de la sensibilidad de esta técnica de medida a la hora de determinar la variación en la reflexión, lo que implica una capa de espesor de unas monocapas sobre un sustrato, en la figura 2.20 se muestra el ajuste de una capa de óxido nativo ($\sim 25 \text{ \AA}$) sobre un sustrato de silicio cristalino. Las medidas experimentales vienen representadas por cruces, siendo la línea continua la que representa el ajuste con el espesor de óxido nativo en torno a los 25 \AA . En línea a trazos puede verse el espectro del silicio cristalino puro, sin capa de óxido nativo superficial. Observando las diferencias entre las dos simulaciones, puede tenerse una idea de la resolución que alcanza la técnica de elipsometría espectroscópica.

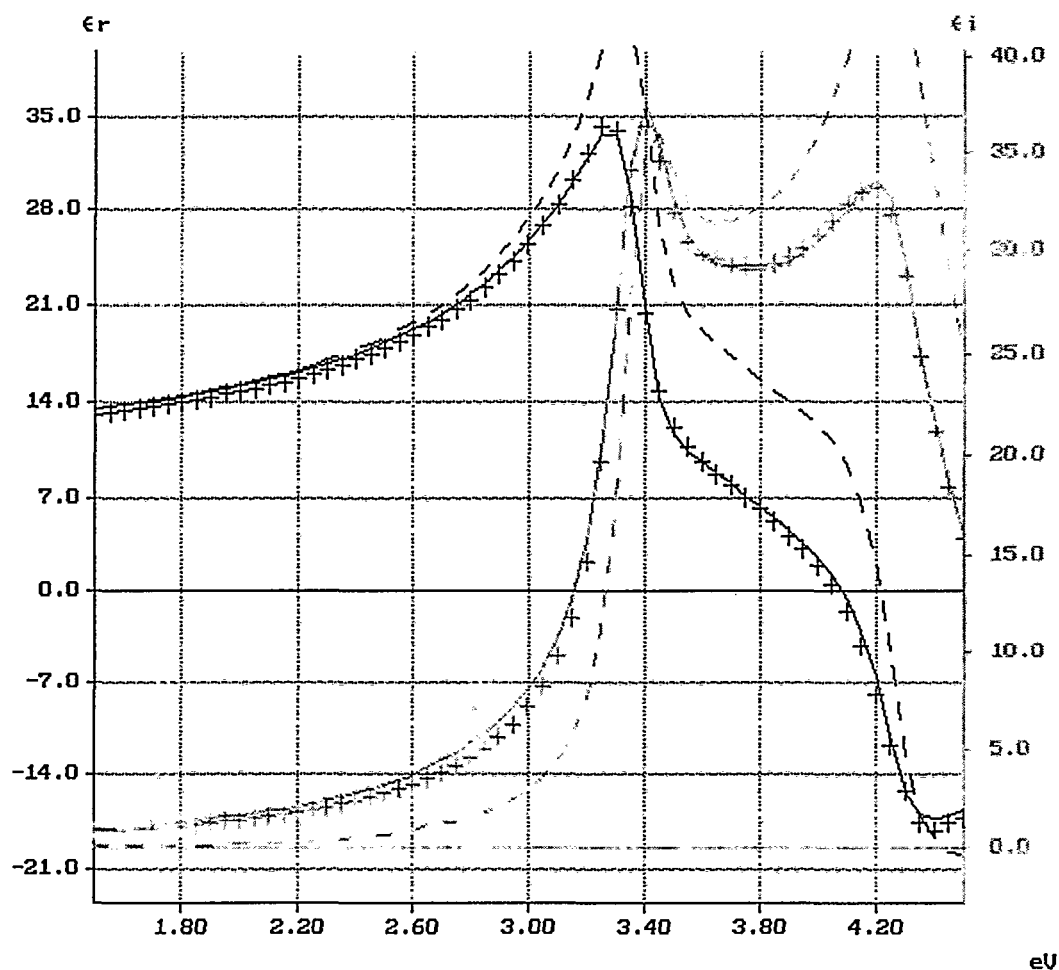


Figura 2.20.- Ajuste elipsométrico de una capa de óxido nativo sobre silicio cristalino (línea continua). Las cruces representan los datos experimentales. En trazo discontinuo se presenta el espectro del silicio cristalino puro.

2.4.2.- Espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier, ha tomado el relevo como técnica de análisis de la espectroscopía de infrarrojos tradicional. La única diferencia entre ambas técnicas reside en la forma de generar el espectro de infrarrojos. Se ha cambiado el sistema de medida dispersivo, basado esencialmente en el esquema^[12], MONOCROMADOR- RED DIFRACCION-DISPERSION, por un sistema no dispersivo que se basa en la aplicación de una herramienta matemática (Transformación de Fourier), a una señal especialmente modulada obtenida mediante un interferómetro, para obtener el espectro de IR.

La parte esencial de un espectrómetro FTIR es el interferómetro. Se puede describir su funcionamiento^[13] de la siguiente manera: la luz infrarroja emitida por una fuente Global es dirigida a un divisor de haz, *beam splitter*, que idealmente permite pasar la mitad del haz, mientras que refleja la otra mitad. Los dos haces son reflejados por espejos situados a una distancia L , y vuelven al divisor de haz después de recorrer una distancia $2 \cdot L$. Uno de los espejos puede desplazarse hacia atrás y hacia delante, de manera muy precisa, una distancia x , y por tanto uno de los haces recorre una distancia $2 \cdot (L+x)$. De esta manera, cuando las dos mitades del haz se recombinan de nuevo en el divisor de haz, tendrán una diferencia de camino óptico de $2 \cdot x$, y como son espacialmente coherentes, se producirá un patrón de interferencia. El haz que sale del interferómetro pasa a través de la muestra o se refleja en la superficie de la misma, dependiendo de la configuración de medida, antes de ser focalizado hacia el detector. La intensidad medida en el detector nos da el interferograma producido por la combinación de los dos haces de luz IR, al interferir constructivamente o destructivamente en función del desplazamiento x . La interferencia de los dos haces será constructiva cuando la diferencia de camino óptico sea un múltiplo entero de la longitud de onda ($2x = n\lambda$). La dependencia de $I(x)$ como una función del desplazamiento del espejo es:

$$I(x) = S(\nu) \cos(2\pi\nu x) \quad [2.33]$$

donde $\nu = 1/\lambda$ es el número de onda, y $S(\nu)$ es la intensidad de la línea monocromática para el número de onda ν .

Una vez tomada la medida de $I(x)$, se convierte en un espectro por medio de la transformada de Fourier (FT). Para ello el interferograma, $I(x)$, se muestrea discretamente en N puntos equidistantes, usando la transformada de Fourier discreta (DFT):

$$S(k \cdot \Delta\nu) = \sum_{n=0}^{N-1} I(n \cdot \Delta x) \exp\left(2\pi i \frac{nk}{N}\right) \quad [2.34]$$

donde se han reemplazado las variables continuas x y ν por $n \cdot \Delta x$ y $k \cdot \Delta\nu$. La relación entre el espaciado del espectro $\Delta\nu$ y el espaciado de muestreo Δx viene dado por la expresión

$$\Delta\nu = \frac{1}{N \cdot \Delta x} \quad [2.35]$$

En la práctica, la ecuación [2.34] no se suele usar directamente porque es muy redundante. En su lugar se utiliza la transformada de Fourier rápida, para reducir apreciablemente el número de multiplicaciones complejas y los cálculos con senos y cosenos, rebajando el coste en tiempo de ordenador. El pequeño precio a pagar por ganar velocidad, es que el número de puntos N de muestreo del interferograma, no puede ser elegido tan libremente, y así en el algoritmo de Cooley-Tukey, que es el más habitualmente usado en FTIR, N debe ser una potencia de dos.

Para obtener un espectro de transmisión, los pasos a seguir serán los siguientes:

- Se mide un interferograma sin muestra en el camino óptico del haz, o con una muestra de referencia que nos de el "*background*". Se transforma por Fourier y se obtiene el espectro de referencia $R(\nu)$.

- Se obtiene el interferograma con la muestra en el camino óptico y de nuevo se transforma por Fourier obteniéndose el espectro de la muestra $S(\nu)$, que será similar al de referencia $R(\nu)$, salvo que tendrá menos intensidad en aquellos números de onda donde la muestra absorbe.

- El espectro final de transmitancia $T(\nu)$ se define como la razón $T(\nu)=S(\nu)/R(\nu)$.

Las principales ventajas que presenta la técnica FTIR son :

- Exactitud en el número de onda, con resoluciones de hasta 0.001 cm^{-1} . Fácilmente resoluciones de 0.5 cm^{-1} .

- Todas las frecuencias de la fuente llegan simultáneamente a la muestra y al detector, a diferencia de los espectrómetros convencionales en los cuales el espectro $S(\nu)$ se mide directamente, registrando la intensidad para cada número de onda y seleccionando uno tras otro con un monocromador.

- En FTIR se usan aperturas circulares, con mayor área que las lineales usadas en espectrómetros con red de difracción.

- La resolución viene dada por la inversa de la diferencia de camino óptico y es constante para todo el rango espectral.

En la figura 2.21 se muestra el espectrómetro FTIR Bruker IFS 66v empleado para obtener los espectros de infrarrojo

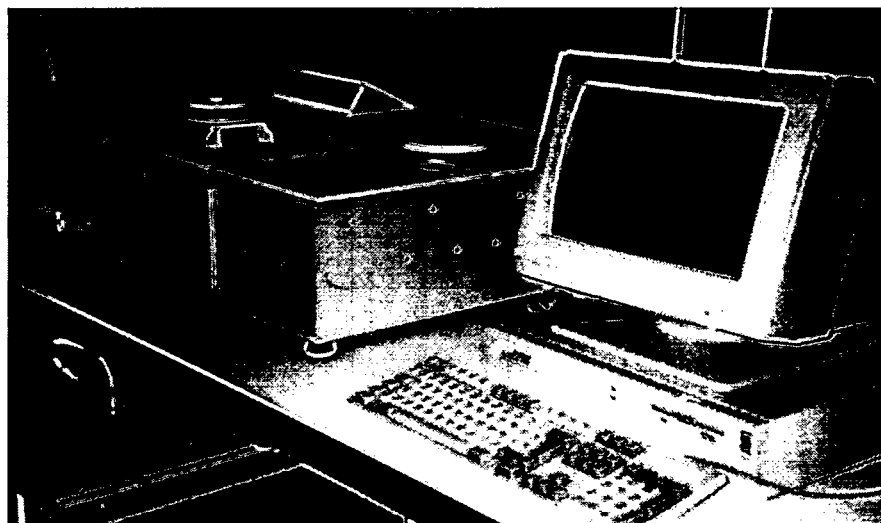


Figura 2.21.- Espectrómetro FTIR Bruker IFS 66v

Con este espectrómetro se consigue una resolución en frecuencia mejor que 0.1 cm^{-1} , dependiendo del rango espectral en el que se tome la medida, gracias a que la cámara de muestras y la óptica están en vacío.

El rango espectral utilizado para realizar las medidas ha estado comprendido entre 7000 y 560 cm^{-1} y, generalmente, se ha usado una resolución de 4 cm^{-1} .

El equipo dispone de accesorios para realizar medidas tanto en modo transmisión como en reflexión, a diferentes ángulos de incidencia.

Como puede verse en la figura, el control de la electrónica y la toma de medidas está automatizada y se maneja mediante un software (OPUS) que funciona bajo OS2 en un ordenador PC, y que también incluye la posibilidad de un tratamiento matemático posterior de los espectros realizados.

2.4.3.-Resistencia cuadro

Con el método de medida de la resistividad con un sistema de cuatro puntas es posible inspeccionar de forma rápida el nivel de dopaje de una muestra, conocido el espesor de la capa conductiva.

El sistema de medida consiste en cuatro puntas separadas una distancia constante y lo menor posible entre ellas, que con suficiente presión para asegurar un buen contacto, se apoyan sobre la superficie de la muestra. Haciendo circular una corriente I dada entre las puntas exteriores, el voltaje medido en las puntas interiores V se relaciona con la resistividad promedio de la muestra según la expresión:

$$\rho = \frac{V}{I} 2\pi D \quad [2.36]$$

donde D es el equiespaciado de las puntas. Para que dicha expresión sea válida, la distancia desde la zona de medida hasta los bordes de la región evaluada, tanto en superficie como en profundidad, debe ser superior en, al menos, un orden de magnitud al valor de D (esto es, el espesor de la muestra debe ser mucho mayor que el espaciado entre puntas). En el sistema de cuatro puntas utilizado, D es de 0.6 mm, por lo que la medida no es aplicable directamente a la obtención de la resistividad de la capa, ya que la profundidad de la misma es muy inferior a dicho valor.

En el caso que D sea mayor que el espesor de la capa (el caso que nos ocupa), la resistencia medida puede relacionarse con la resistencia de hoja, o resistencia de cuadro, a través de la relación^[14,15]:

$$R_{hoja} = \frac{V}{I} \frac{\pi}{\ln 2} \quad [2.37]$$

La resistencia cuadro se expresa en ohmios por cuadro (Ω/\square).

A partir de ella se obtiene la resistividad promedio de la capa conductiva, conocido su espesor d_i ^[14,16]:

$$\rho = d_i \frac{V}{I} \frac{\pi}{\ln 2} \quad [2.38]$$

2.5.- Bibliografía

- [1] "Model 200-df4/df5 Production Ion Implantation System Operator's Manual". Varian/Extrion Division. Blackburn Industrial Park (1983).
- [2] "Microwave plasma process technologies". PQ Electron Cyclotron Resonance Research Reactor, model 357. Vol. 1-4. PlasmaQuest Inc (1989).
- [3] S.M. Rossnagel, J.J. Cuomo and W.D. Westwood. "Handbook of Plasma Processing Technology", Cap. 11. Noyes Publications, New Jersey, USA (1990)
- [4] M. Alonso y E. Finn. "Física: Campos y Ondas", Vol. II, Cap. 15. Ed. Fondo Educativo Interamericano, Bogotá (1970).
- [5] J. Reitz, F. Milford and R. Christy. "Foundations of Electromagnetic theory", Cap. 14. Ed. Addison-Wesley, Massachusetts (1993).
- [6] R. Wangsness, "Campos electromagnéticos", apéndice A. Ed. John Wiley & Sons, Limus grupo Noriega, Nueva York (1979).
- [7] J.E. Spencer, R. Rausch, B. Shu Mercer, B. Small and S. Sing. Proc. 38th. Natl. Symp. American Vacuum Society, Seattle, Nov. 1991.
- [8] "XM RTCVD System. Manuel Technique". Addax Technologies, S.A. France.
- [9] "UVISEL, Spectroscopic Phase Modulated Ellipsometer". Jovin Yvon-Instruments, France (1988).
- [10] R.M. Azzam and N.M. Bashara. "Ellipsometry and Polarized Light", Cap. 4. De. North-Holland.
- [11] A. Canillas Y Biosca, Tesis Doctoral: "Elipsometria rapida y espectroscopica aplicada a l'estudi del creixement de capes fines de a-Si:H en un plasma de RF". Dpto. de Física Aplicada y Electrónica. Universidad de Barcelona. Octubre 1990.

[12] J.R. Ferraro and K. Krishnan. *"Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Industrial and laboratory chemical analysis"*, Cap. 6. De. Pergamon, Ac. Press. San Diego, California (1990).

[13] J. Gronholz and W. Herres. *"Understanding FT-IR Data Processing"*, Vols. 1(84), 3(85). Ed. Alfred Huething Publishers I&C, Bruker Analytische Messtechnik GmbH. West-Germany.

[14] J.W. Mayer, L. Friksso and J.A. Davies. *"Ion implantation in Semiconductors"*. Academic Press (1970).

[15] S.M. Sze. *"VLSI Technology"*. McGraw-Hill (1988).

[16] H. Wolf. *"Semiconductors"*. Wiley (1971).

CAPÍTULO 3

Cinética de recristalización de capas implantadas

3.1.- Introducción

A medida que se reduce el tamaño de los circuitos integrados, la relación entre superficie y volumen aumenta y, con ello, crece la importancia de las propiedades de superficie.

La técnica conocida como implantación iónica proporciona un método alternativo al proceso de difusión para introducir átomos dopantes en un material. El proceso consiste en ionizar una especie atómica o molecular, acelerarla en un campo electrostático hasta que adquiera una cierta energía y, finalmente, introducirla en un sólido. Los iones son frenados por los átomos del sólido y retenidos en su interior. La profundidad de penetración depende de la energía, de

las dosis implantadas y de las masas del ion y de los átomos del sólido sobre el que se implanta^[1,2].

La técnica de implantación iónica presenta un gran número de ventajas en la fabricación de circuitos integrados frente a la técnica de difusión. Entre otras, pueden citarse las siguientes:

- Posibilidad de implantar grandes dosis en profundidades pequeñas y de exceder las concentraciones de impurezas limitadas por los coeficientes de solubilidad, ya que se trata de un proceso fuera del equilibrio termodinámico.
- Fácil modificación de los perfiles de los iones implantados, que resultan ser de tipo gaussiano, y en los que tanto la posición del máximo como el rango proyectado son función de la energía y de la dosis de implantación.
- El proceso se realiza a baja temperatura.
- Se reduce la importancia de la pureza de los dopantes, puesto que son diferenciados y separados de acuerdo a su masa.
- Posibilidad de implantar a través de capas pasivantes.
- Disminución del dopaje lateral.

La implantación iónica presenta también algunos inconvenientes:

- Durante el proceso se producen colisiones que causan daño en la red del sólido, desplazando los átomos originales de sus posiciones. La mayoría de los iones implantados quedan en posiciones intersticiales, siendo eléctricamente inactivos, y es necesario un tratamiento térmico posterior con el doble objeto de recuperar el daño que se ha generado y de llevar las impurezas introducidas a posiciones sustitucionales de la red, donde tienen un comportamiento eléctricamente activo. Si se emplean energías excesivas la degradación de la red, sin ser irreversible, puede ser tal que harían falta altas temperaturas o tiempos de calentamiento muy grandes para recuperar la red. Este efecto limita de hecho las profundidades que pueden implantarse (<10 μm). El estudio de los procesos de recristalización de capas implantadas tiene un gran interés en el campo de la Física del estado Sólido aplicada a Microelectrónica.

- En los materiales cristalinos existen diferentes direcciones que se comportan como canales, facilitando la penetración de los iones y dando lugar a la obtención de profundidades decenas de veces mayores que las previstas en la teoría. Este efecto se conoce como "*channeling*", y tiene como consecuencia que en la práctica se obtengan perfiles de la implantación mayores a los previstos teóricamente.

- Con el fin de reducir el tiempo en el que se realiza la implantación, se utilizan altas corrientes de haz de iones (por encima de 100 μA), lo que produce un calentamiento en la zona donde se implanta en cada momento, conduciendo a un proceso de recuperación parcial del daño que se está generando (*self-annealing*). Estos defectos parcialmente recuperados son difíciles de eliminar en los tratamientos térmicos posteriores que se realicen.

El daño producido por los iones depende de su energía y de su masa, así como de la masa de los átomos de la red^[3]. El daño por desplazamiento que crean los iones es generalmente en forma de capas amorfas y/o lazos de dislocaciones. Durante el posterior tratamiento térmico que hay que realizar para eliminar el daño producido, las capas amorfas pueden recristalizar siguiendo un proceso de epitaxia en fase sólida (SPE, *solid-phase-epitaxy*) a partir de la zona cristalina del sustrato no dañada. Los estudios realizados indican que es más fácil recristalizar capas amorfizadas por implantación iónica en un proceso SPE que eliminar los lazos de dislocaciones, por lo que uno de los objetivos es favorecer los procesos de amorfización frente a los de generación de lazos, intentando conseguir la creación de una capa amorfa que pueda recristalizar por SPE realizando un tratamiento a temperaturas relativamente bajas.

Para un dopaje tipo-P^[3], la implantación iónica a temperatura ambiente con un dopante común como el boro, tiene como resultado sólo la formación de lazos de dislocaciones. Los iones ligeros como el boro, no son capaces de transferir la densidad de energía crítica de daño para producir amorfización ($6.0 \times 10^{23} \text{ eV/cm}^3$) para dosis de implantación típicas. En estos casos las especies

implantadas en posiciones intersticiales y las vacantes creadas por la implantación se agrupan para formar lazos de dislocaciones. En estas condiciones un tratamiento térmico no consigue eliminar estos defectos, dando lugar a capas eléctricas con baja concentración y movilidad de portadores. Utilizando iones moleculares como BF_2^+ en las implantaciones se consigue generar más daño. Si para una misma energía se utiliza en vez de B^+ iones moleculares de BF_2^+ , se consigue un mayor daño debido a los efectos de los iones F^+ (menor energía, mayor daño), que provocan la amorfización del material, mientras que la profundidad de los átomos de boro implantados es menor. Esto es debido a que los iones moleculares se separan, ya en la superficie, en los iones de las especies atómicas, y con la misma velocidad que la molécula. La consecuencia son iones con baja energía que producen implantaciones poco profundas con una delgada capa amorfa cerca de la superficie. Por ejemplo, un ion de BF_2^+ a 50 KeV se rompe en uno de B^+ a 11.2 KeV y dos de F^+ con 19.4 KeV. El resultado es una implantación poco profunda, equivalente a una de B^+ de 11.2 KeV, con la ventaja de que se ha formado una capa amorfa cerca de la superficie.

La caracterización de capas implantadas, así como el proceso de recuperación de la capa dañada puede realizarse con diversos métodos ($\text{TEM}^{[3]}$, RBS , R-X , reflexión óptica^[4], elipsometría^[5] ...).

3.2.- Motivación del trabajo

El objetivo de este trabajo es estudiar la cinética de recristalización del silicio implantado con BF_2^+ a distintas dosis, energías y corrientes del haz con diferentes tratamientos térmicos.

Estos tratamientos térmicos que conducen a la recuperación de la capa amorfizada se han realizado con un equipo de tratamientos térmicos rápidos (RTA , *Rapid Thermal Annealing*), y el estudio de la evolución del frente

cristalino/amorfo, se ha llevado a cabo mediante la técnica no destructiva de elipsometría espectroscópica.

3.3.- Experimental

3.3.1.- Implantaciones iónicas

Las implantaciones se realizaron con un implantador comercial Varian Extrion DF2-400, con iones de BF_2^+ a las energías de 50 y 100 KeV en obleas tipo-N con orientación (100) y resistividad 4-6 $\Omega\cdot\text{cm}$. Las dosis implantadas fueron $5\cdot 10^{14}$, 10^{15} , $5\cdot 10^{15}$ y 10^{16} cm^{-2} , y se realizaron con corrientes del haz de iones de 200 μA a temperatura ambiente. Con el fin de definir los efectos del calentamiento producido por el haz de iones sobre la muestra, se realizó una serie adicional a baja corriente (10 μA).

3.3.2.- Tratamientos térmicos rápidos

Tras la implantación, las muestras se sometieron a tratamientos térmicos rápidos (RTA) en ambiente de N_2 , en un rango de temperaturas entre 500 y 600°C, para tiempos comprendidos entre 15 y 300 s. El equipo utilizado es el XM de Addax, descrito en el capítulo de equipos experimentales

3.3.3.- Estudio de las capas implantadas por elipsometría espectroscópica

A partir de elipsometría espectroscópica se obtuvo el valor de la constante dieléctrica compleja de las muestras recién implantadas, así como de las tratadas térmicamente, en un rango de energías entre 1.5 y 4.5 eV, siendo el ángulo de incidencia de 70°. En este rango de energías es donde aparecen las características propias de los espectros de silicio amorfo (a-Si) y silicio cristalino (c-Si).

Con el fin de determinar el espesor de la capa amorfa, se ajustaron los resultados experimentales a los simulados con el software del elipsómetro

utilizando una estructura aire/óxido nativo/capa implantada (a-Si)/sustrato de c-Si (Figura 3.1), utilizando para las constantes dieléctricas del a-Si y del c-Si los datos disponibles en la literatura^[6]. Como han publicado por otros autores^[7-9], la constante dieléctrica del a-Si depende fuertemente de la estructura interna de la capa amorfa. Así, la función dieléctrica compleja (ϵ) del a-Si implantado difiere de forma significativa de la ϵ del a-Si relajado*. Más aun, esta ϵ difiere también de la del a-Si depositado por técnicas CVD.

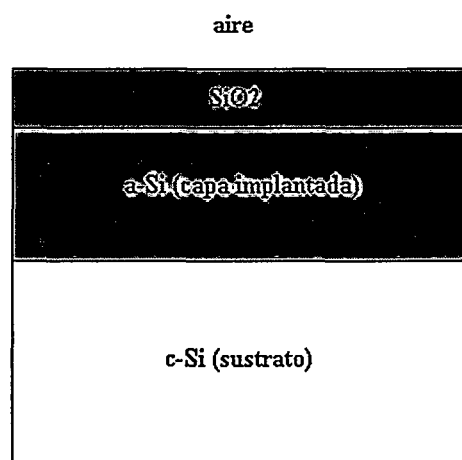


Figura 3.1.- Diagrama que simula la estructura de la capa.

Hay que hacer notar que todos los espesores de las capas amorfas se han obtenido suponiendo que la constante dieléctrica no cambia dentro de cada capa. No se tienen en cuenta cambios en la constante dieléctrica con la concentración de dopante, ya que el alto dopaje tiene un efecto prácticamente despreciable en las propiedades ópticas del silicio amorfo^[10].

En aquellos casos en los que el uso de la constante dieléctrica estándar del a-Si no proporcionaba ajustes razonables de los ángulos elipsométricos con los experimentales, se obtuvieron las constantes ópticas n y k del a-Si siguiendo un

* Entendemos por silicio amorfo relajado, aquel que ha sido implantado y posteriormente ha recibido un tratamiento térmico que ha eliminado las tensiones mecánicas en la estructura, pero que no ha dado lugar a una activación eléctrica significativa de las impurezas.

proceso^[11] de inversión numérica de las ecuaciones elipsométricas que se explica a continuación.

Para las estructuras empleadas (fig. 3.1) se mide la razón de los coeficientes de reflexión, ρ , o equivalentemente Ψ y Δ de la estructura, y se determina el índice de refracción complejo de la capa, utilizando el espesor obtenido utilizando la constante dieléctrica estándar del a-Si.

Si ρ_i^m es la razón entre los coeficientes de reflexión de la medida i en una estructura aire/capa/sustrato, y ρ_i^c es el valor calculado a partir de unos valores prueba para los parámetros ópticos que no se conocen, el problema de cálculo que se plantea consiste en la búsqueda de un conjunto de parámetros (N_0, N_1, N_2, d_1) que caracterice el sistema bajo medida, de tal manera que la cantidad

$$F = \sum_{i=1}^M \left| \rho_i^m - \rho_i^c(N_0, N_1, N_2, d_1, \phi_0, \lambda_s) \right|^2 \quad [3.1]$$

sea mínima, donde M es el número de medidas.

En una situación ideal donde no hay errores experimentales por causa del modelo elegido, debería ser posible calcular los valores de los parámetros ópticos desconocidos de tal manera que hiciesen F de la ecuación [3.1] idénticamente cero. Sin embargo, el equipo experimental y las imperfecciones del modelo son inevitables, y F representa una función de error que debe ser minimizada por cálculo numérico. La función de error que se puede elegir no es única y es preferible usar una que involucre Ψ y Δ directamente. Se ha definido una función error G dada por

$$G = \sum_{i=1}^M \left[\left(\Delta_i^t - \Delta_i^m \right)^2 + \left(\Psi_i^t - \Psi_i^m \right)^2 \right] \quad [3.2]$$

que va a ser minimizada. En la ecuación 3.2 (Ψ_i^m , Δ_i^m) son los parámetros elipsométricos de la medida i , mientras que (Ψ_i^t , Δ_i^t) son los valores de prueba que se han calculado. El problema del cálculo depende de la función error elegida y, debido a que el cometido en la medida de Ψ y Δ es, más o menos, el mismo, resulta preferible elegir una función error como la definida por [3.2] como base de un programa de inversión numérica.

El programa de ordenador se ha realizado para permitir extraer, con la técnica descrita, el índice de refracción de la capa amorfizada. El espesor de la capa es un parámetro que se puede introducir en el programa si se conoce, o dejarlo como valor a ajustar. En nuestro caso, para el primer ajuste, en una muestra dada, se toma el valor del espesor obtenido utilizando la constante dieléctrica estándar del a-Si.

La elección de los valores del índice de refracción de prueba se acotan por un máximo y un mínimo.

Con esta malla de valores posibles se han ido introduciendo en las ecuaciones elipsométricas los valores de prueba, conservando los valores que minimizaban por debajo de un valor $G < 10^{-4}$ la función error dada por [3.2].

Una vez encontrada una solución (n, k) para cada longitud de onda medida, se introduce como valor de librería en el programa de cálculo que acompaña al elipsómetro, y simulando el espesor de la capa que corresponda hay que recuperar el espectro de la medida. Este software, al ser independiente de nuestro programa, es un buen test que asegura la buena aproximación de la solución dada.

3.3.4.- Resistencia cuadro

Para estudiar la activación eléctrica de los dopantes introducidos por implantación iónica, y su posterior evolución con los diferentes tratamientos

térmicos, se realizaron medidas de la resistencia cuadro mediante la técnica de cuatro puntas sobre las muestras implantadas a alta corriente.

3.4.- Resultados y discusión

3.4.1.- Implantaciones a alta corriente (200 μ A)

3.4.1.1.- Estudio de las capas implantadas

En la fig. 3.2a se muestran los ángulos elipsométricos experimentales Ψ^m y Δ^m y los simulados para una muestra implantada con alta corriente, 200 μ A. Como puede verse, utilizando la constante dieléctrica de la literatura^[6] los espectros simulados no ajustan perfectamente a los experimentales. Tras un corto tiempo de tratamiento térmico, 45 s, a 575 °C, los nuevos ángulos elipsométricos experimentales pueden simularse con mucha mayor precisión utilizando la constante dieléctrica estándar, probablemente porque se produce una relajación de la estructura, es decir, se eliminan tensiones, desapareciendo algún tipo de defecto (fig. 3.2b). Este efecto aparece en todas las capas amorfas recién implantadas; sin embargo, el error que se comete al obtener el espesor efectivo de silicio amorfo no parece muy importante y en cualquier caso puede tomarse como un valor de referencia para determinar el espesor de las muestras recién implantadas.

En la Fig. 3.3 se ha representado el espesor de la capa amorfa producida tras la implantación frente a las dosis para las dos energías empleadas (50 y 100 KeV). Puede verse que el comportamiento es similar para ambas energías; el espesor de amorfo aumenta entre $5 \cdot 10^{14}$ y $5 \cdot 10^{15}$ cm⁻², disminuyendo para la mayor dosis. Este hecho es más patente en la muestra implantada a 50 KeV. La explicación de este hecho hay que buscarla en el proceso de *self-annealing* que sufren las muestras durante la implantación, y que es más pronunciado en la muestra de mayor dosis, ya que es la que más tiempo tarda en ser implantada.

Parte de la capa amorfa recrystaliza in situ, de ahí que presente menor espesor del esperado a priori.

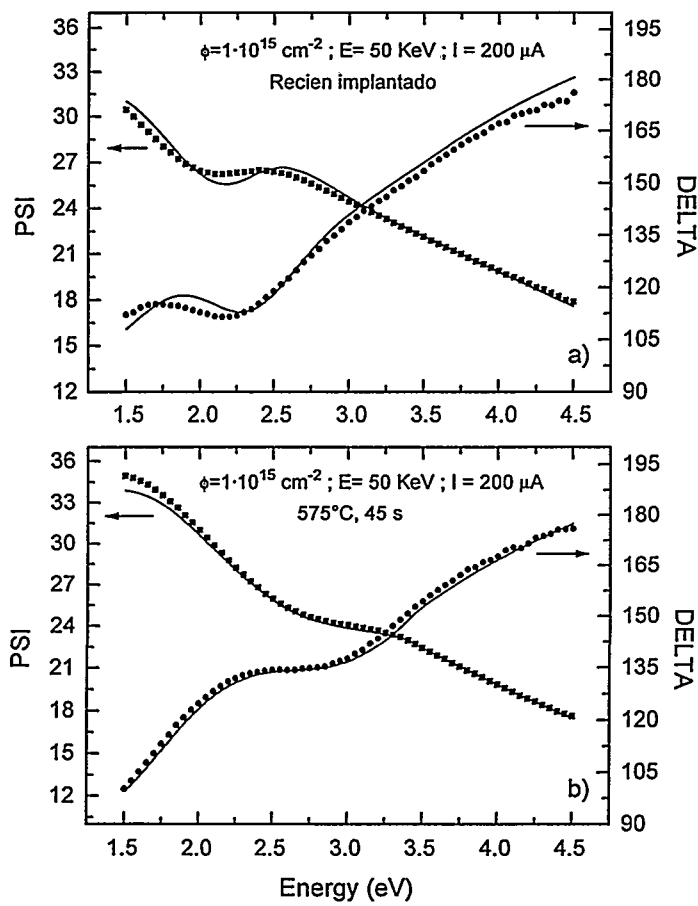


Figura 3.2.- Representación gráfica de los ángulos elipsométricos Ψ y Δ tanto experimentales (símbolos) como los correspondientes a los ajustes (líneas continuas) para a) muestras recién implantadas, b) tras un tratamiento térmico.

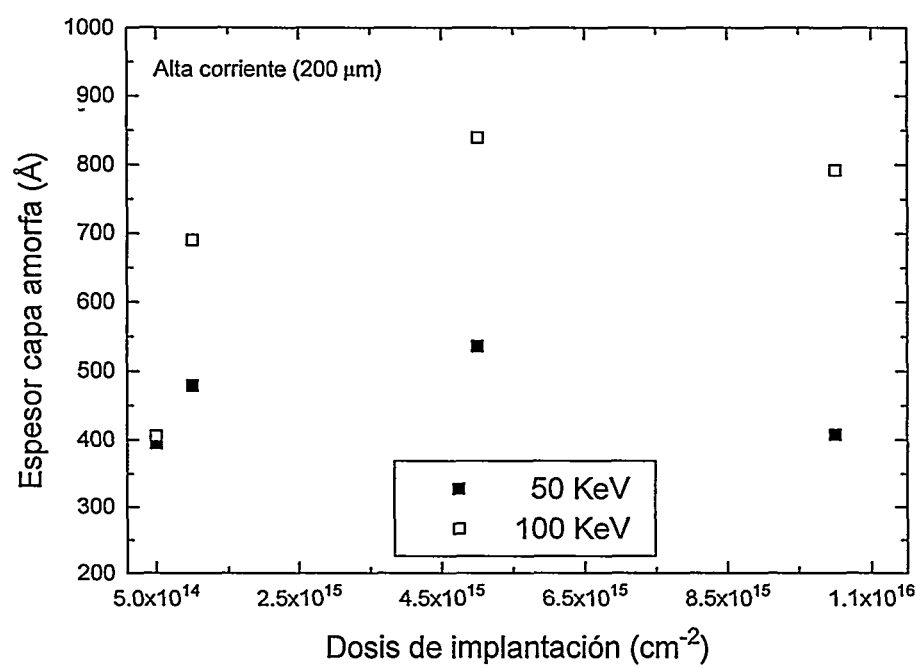


Figura 3.3.- Espesor de la capa de amorfo producida tras la implantación en la serie a alta corriente (200 μA), frente a las distintas dosis de implantación utilizadas, para las energías de 50 y 100 KeV.

Como era de esperar, los espesores de la capa amorfa son mayores para las muestras implantadas a 100 KeV.

3.4.1.2.- Estudio del proceso de recristalización y cálculo de la energía de activación.

En la tabla 3.I se muestran los espesores de silicio amorfo obtenidos tras realizar diferentes tratamientos térmicos en las muestras implantadas con 50 KeV, y en la tabla 3.II para las implantadas a 100 KeV.

Como ya se ha comentado, estas muestras implantadas a la corriente de 200 μA y a 50 y 100 KeV, se trataron isotérmicamente a temperaturas comprendidas entre 500 y 600 $^{\circ}C$ para tiempos desde 15 a 300 s. Los ángulos

elipsométricos medidos de estas muestras se simularon utilizando la constante dieléctrica estándar del a-Si, como ya se ha apuntado, y los resultados de los ajustes son los que se muestran en las tablas I y II. De los datos de las tablas I y II, puede verse que basta con 40 s de tratamiento a 600 °C para recrystalizar la capa amorfa en la menor dosis, ya que ésta era la menos amorfizada. Este hecho se hace aun más patente en la muestra implantada a 100 KeV y con la misma dosis. En este caso se logra la total recrystalización con un tiempo mínimo de tratamiento, incluso a las temperaturas más bajas. Esto parece ocurrir debido a que estas muestras se encuentran en el umbral de amorfización, y es posible que el daño producido no sea la formación de una capa amorfa, sino otro tipo de defectos, detectables por elipsometría, que son rápidamente eliminados mediante un tratamiento térmico.

En la fig. 3.4 puede verse el espesor de a-Si frente al tiempo de tratamiento térmico realizado a 575 °C de la serie de muestras implantadas a 50 KeV con las dosis de $5 \cdot 10^{14}$, 10^{15} , $5 \cdot 10^{15}$ y 10^{16} cm⁻². También se incluye en esta figura el espesor de las capas sin tratamiento térmico, es decir, recién implantadas, y que por tanto corresponden a tiempo de tratamiento $t=0$. Se observa un comportamiento lineal indicando que el espesor de la capa amorfa disminuye con el tiempo, debido al proceso de epitaxia en fase sólida (SPE). Sin embargo, los resultados para $t=0$ no siguen el comportamiento anterior, lo que muestra que en los primeros instantes del tratamiento, además del proceso SPE tiene lugar una relajación de la estructura. Sólo para la muestra con dosis de 10^{16} cm⁻², el valor $t=0$ sigue el comportamiento lineal del resto de los puntos.

Tabla 3.I.- Espesores de a-Si obtenidos para las muestras implantadas a 50 KeV tras los sucesivos tratamientos térmicos.

		Espesor capa de amorfo (Å)			
		Dosis (cm ⁻²):			
Temp. de tratamiento (°C)	Tiempo de tratamiento (s)	5·10 ¹⁴	10 ¹⁵	5·10 ¹⁵	10 ¹⁶
525	0	395	479	536	408
	30	251	374	475	370
	45	235	357	466	378
	60	255	373	467	390
	90	220	375	476	377
	120	220	348	466	379
	180	152	318	449	373
	240	164	285	430	358
	300	128	247	391	362
550	0	395	479	536	408
	20	259	395	484	388
	30	250	380	486	390
	45	232	363	480	387
	60	220	354	472	382
	90	190	308	447	366
	120	170	279	423	357
	180	93	228	339	351
	240	80	89	238	318
575	0	395	479	536	408
	20	203	316	458	377
	30	197	295	452	375
	45	169	274	393	363
	60	136	239	310	333
	90	69	109	206	293
	120	20	94	98	280
	180	0	0	10	205
	240	0	0	4	163
600	0	395	479	536	408
	10	60	197	234	319
	30	11	90	32	270
	40	0	13	6	227
	50	0	0	0	160
	60				167
	90				100
	120				51

Tabla 3.II.- Espesores de a-Si obtenidos para las muestras implantadas a 100 KeV tras los sucesivos tratamientos térmicos.

		Espesor capa de amorfo (Å)			
		Dosis (cm ⁻²):			
Temp. de tratamiento (°C)	Tiempo de tratamiento (s)	5·10 ¹⁴	10 ¹⁵	5·10 ¹⁵	10 ¹⁶
500	0	406	690	839	792
	120	0	520	802	857
	180	0	494	824	738
	240	0	453	778	772
	300	0	456	842	686
525	0	406	690	839	792
	30	0	498	777	706
	45	0	513	806	709
	60	0	492	810	712
	90	0	464	792	687
	180	0	399	752	744
	240	0	349	721	733
	300	0	309	688	712
550	0	406	690	839	792
	20	0	471	752	724
	45	0	459	755	732
	60	0	418	777	720
	90	0	392	732	722
	120	0	301	683	764
	180	0	256	611	624
	240	0	217	534	610
	300	0	166	381	534
575	0	406	690	839	792
	30	0	347	766	767
	45	0	332	777	655
	60	0	320	711	659
	90	0	223	600	596
	120	0	143	373	449
	180	0	37	160	278
	240	0	10	8	121
	300	0		3	30
600	0	406	690	839	792
	10	0	245	765	532
	20	0	212	569	631
	30	0	228	516	684
	45	0	170	352	625
	60	0	131	155	438

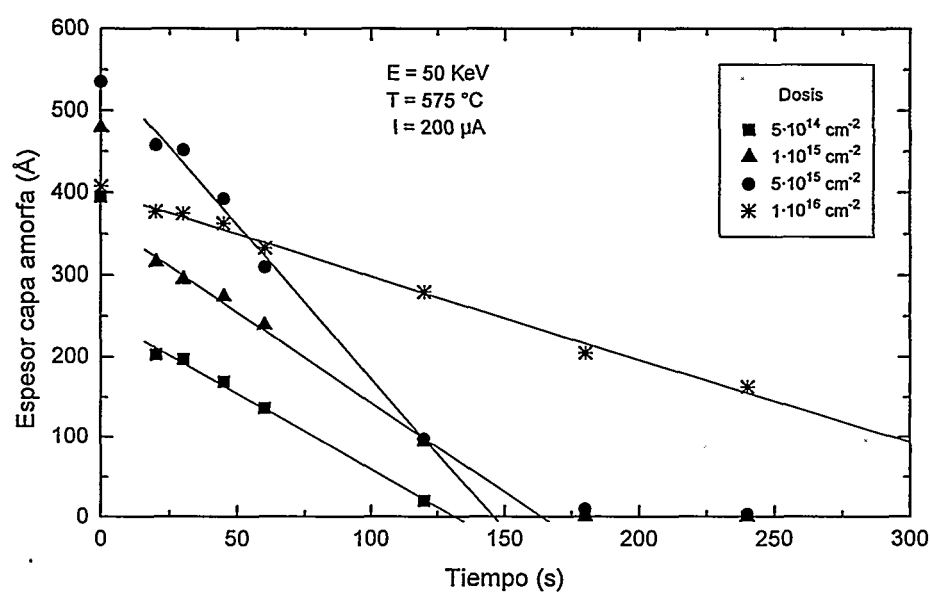


Figura 3.4.- Variación del espesor de a-Si con los tratamientos térmicos para las muestras de 50 KeV

Una representación análoga para las muestras a 100 KeV se ve en la figura 3.5.

Para las muestras a 50 KeV y tratadas a 575 °C (fig. 3.4), el espesor de la capa amorfa disminuye hasta desaparecer (es decir, se logra la total recristalización) para tiempos de tratamiento alrededor de 150 s, a excepción de la muestra de mayor dosis. Se observa también que para tiempos cortos de tratamiento la muestra de 10^{16} cm^{-2} el espesor de la capa amorfa es menor que el de la muestra de $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Esto es debido al proceso de *self-annealing* ya descrito.

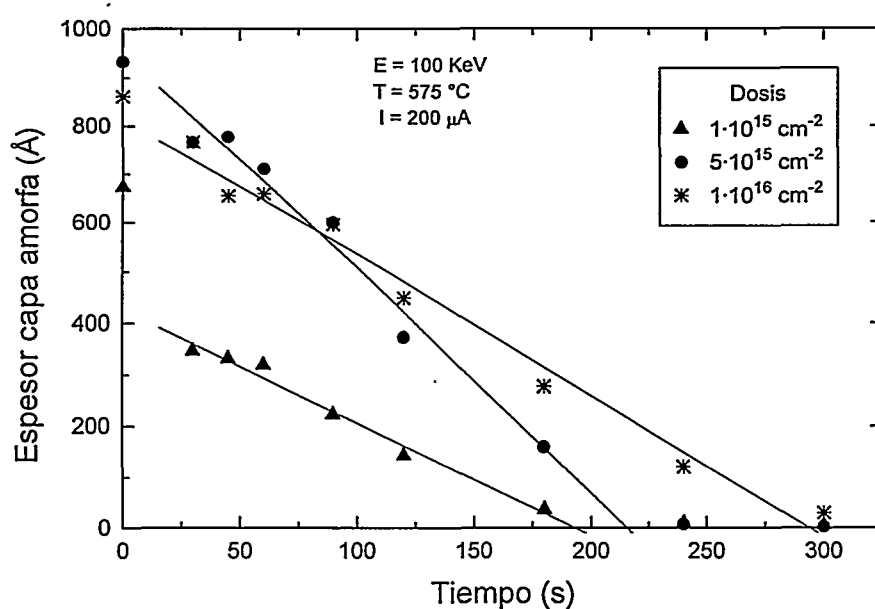


Figura 3.5.- Variación del espesor de α -Si con los tratamientos térmicos para las muestras de 100 KeV

A partir de las pendientes de las figuras 3.4 y 3.5, y de las obtenidas a partir de las medidas similares realizadas para otras temperaturas (525, 550 y 600 °C), se ha deducido la dependencia de la velocidad de la interfase amorfo/cristalino (v). En las fig. 3.6 y 3.7 se muestra la velocidad de recristalización para las muestras implantadas a 50 y 100 KeV respectivamente, para las diferentes dosis como función del inverso de la temperatura. Para cada dosis, la velocidad de interfase a/c sigue un comportamiento lineal que indica que el proceso de recristalización está térmicamente activado.

Dado que la velocidad de recristalización, es decir, el avance del frente amorfo/cristalino, puede expresarse como:

$$v = v_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad [3.3]$$

de las figuras 3.6 y 3.7 puede calcularse la energía de activación E_a y el valor del factor pre-exponencial v_0 .

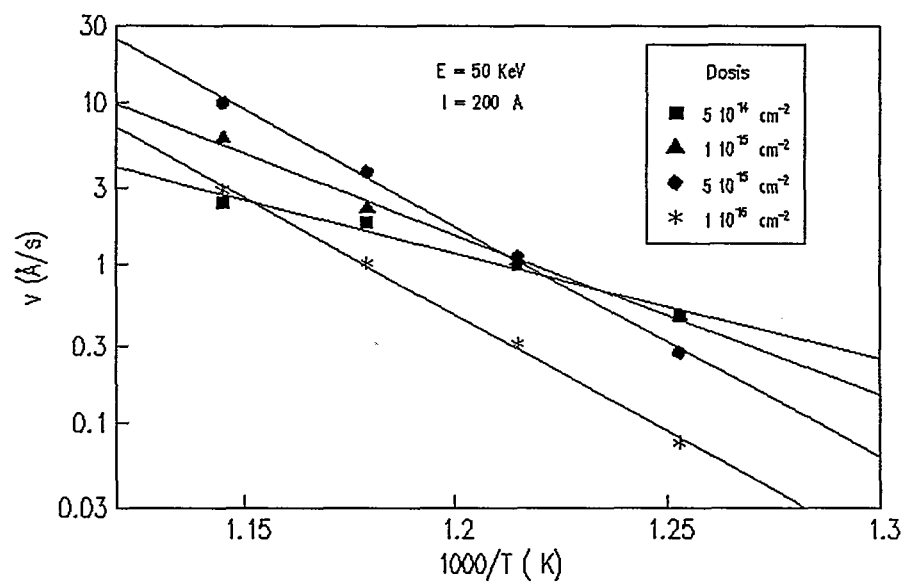


Figura 3.6.- Velocidades de recristalización del α -Si obtenido para muestras implantadas con varias dosis y para energías de implantación de 50 KeV.

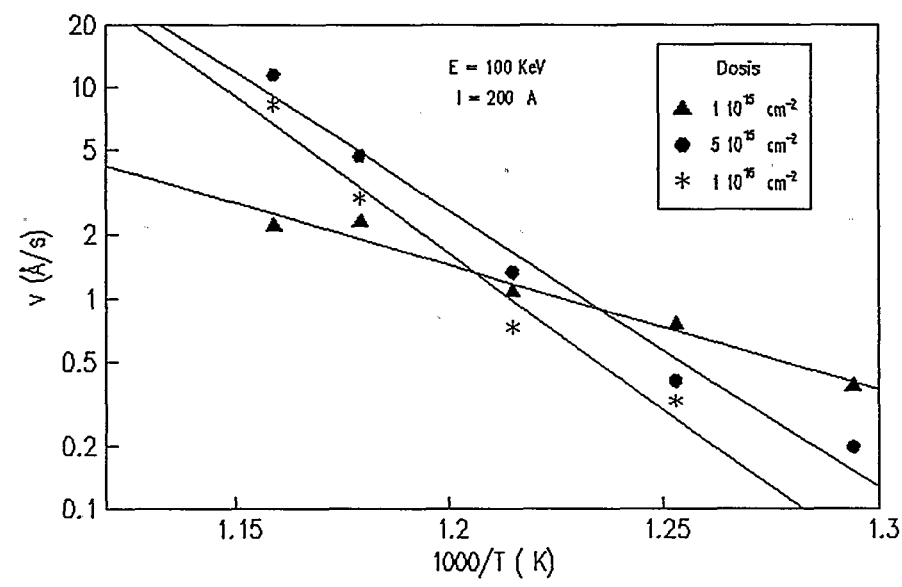


Figura 3.7.- Velocidades de recristalización del α -Si obtenido para muestras implantadas con varias dosis y para energías de implantación de 100 KeV.

Las pendientes aumentan con la dosis excepto para la dosis mayor. Por tanto, la energía de activación se hace mayor a medida que la dosis aumenta. Otros autores^[3,10,12-14] han indicado que las velocidades de recristalización dependen del tipo de impurezas presentes en el material, y que dichas velocidades aumentan para mayores concentraciones de impureza. De nuevo, las muestras de 10^{16} cm^{-2} muestran un comportamiento anómalo, las velocidades de recristalización son más bajas que las de las dosis de implantación menores, y su energía de activación no supera a la obtenida en la serie de $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Además de los efectos de relajación de la estructura durante la implantación, la alta corriente del haz de iones puede causar una recristalización totalmente aleatoria en algunas zonas que posteriormente ralentiza el proceso de recristalización. También, la alta concentración de la impureza de flúor para esta dosis^[14] puede ser responsable de este anómalo comportamiento.

En la figura 3.8 pueden verse representados v_0 y E_a frente a la dosis de implantación. El hecho de que la velocidad de recristalización dependa de la concentración de impurezas, hace pensar que tanto E_0 como v_0 deberían depender más del perfil de la distribución de impurezas implantadas que de la dosis total. Por esta razón, en la fig. 3.9 se muestra la dependencia de E_0 y v_0 con la concentración de pico de impurezas de boro simulada por SUPREM (Apéndice A). Ambos parámetros aumentan inicialmente, alcanzando la energía de activación un valor de saturación para concentraciones por encima de 10^{21} cm^{-3} . Por el contrario, v_0 disminuye para la concentración de pico mayor de $19 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, correspondiente a la muestra implantada con una dosis de 10^{16} cm^{-2} a la energía de 50 KeV. Esta disminución es responsable del bajo valor de la velocidad observado en la fig. 3.6. El valor de saturación de la energía de activación, que se encuentra entre 2.8 y 2.95 eV, está en buen acuerdo con los valores deducidos por otros autores de medidas directas de microscopía de transmisión de electrones^[3] y de reflectividad^[4]. Los valores del factor pre-exponencial V_0 obtenidos son cercanos a los 10^{10} cm/s frente a los $2.5 \cdot 10^8 \text{ cm/s}$ publicados por Narayan et al.^[3]. Sin embargo, las velocidades de saturación a/c aquí mostradas se obtuvieron para

concentraciones de pico de iones alrededor de un orden de magnitud mayores que las publicadas por Narayan et al.^[3]. Más aun, restringiéndose a las concentraciones de pico similares a las de las condiciones experimentales usadas en la ref. 3, se obtienen valores de V_0 similares.

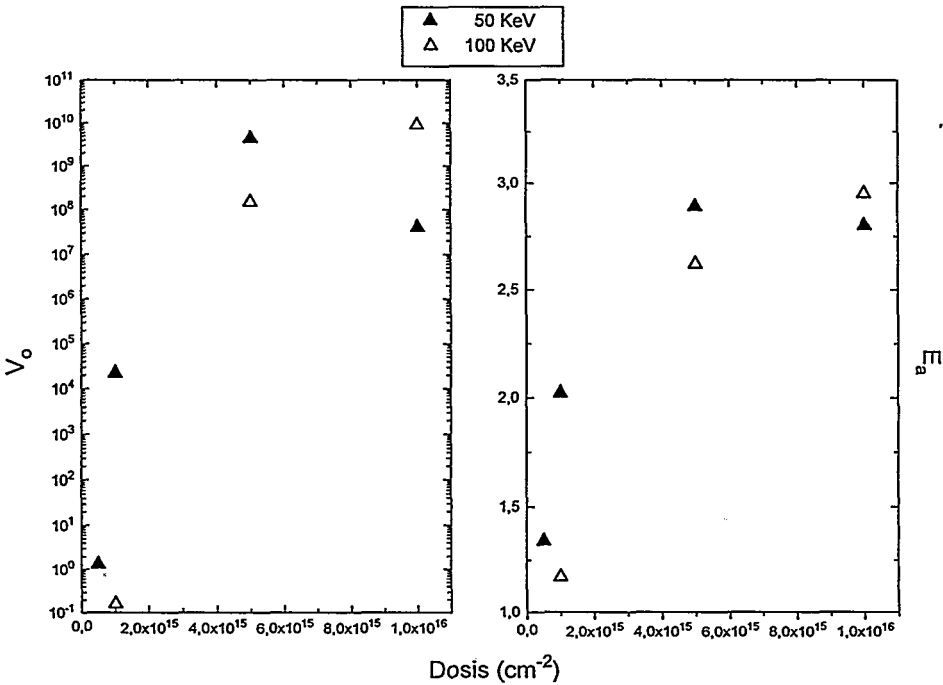


Figura 3.8.- Representación de la energía de activación y el factor pre-exponencial frente a las distintas dosis de implantación, y para las energías de 50 y 100 KeV

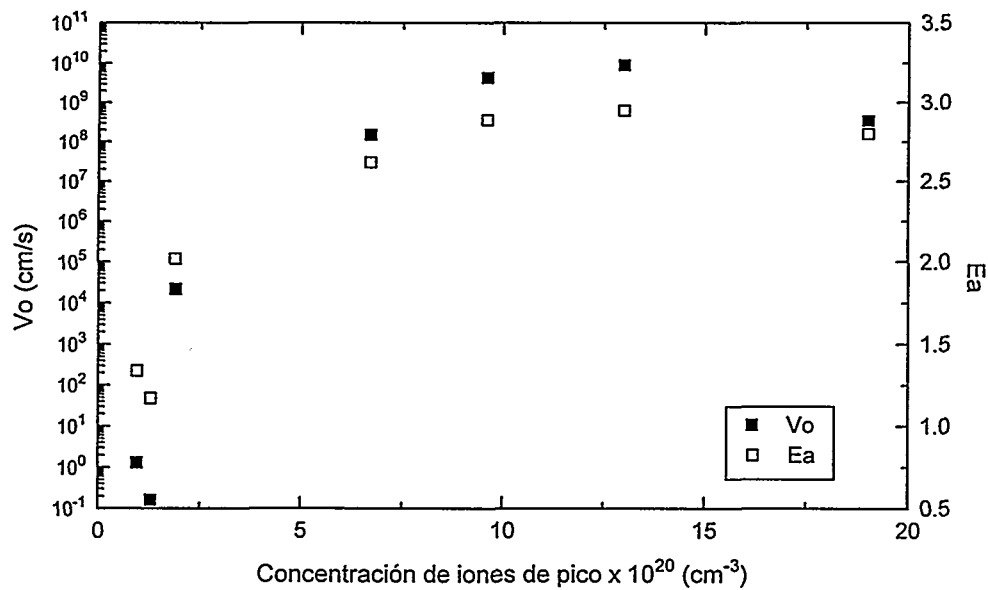


Figura 3.9.- Representación de los parámetros de ajuste, Vo y Ea frente a la concentración de pico de iones obtenida con simulaciones SUPREM.

El comportamiento de la velocidad de recrystalización puede explicarse en términos de dos mecanismos compitiendo entre si. Como han publicado otros autores^[3,4], un aumento en la concentración de B produce un aumento de la velocidad de recrystalización, mientras que un aumento en la concentración de F tiende a reducir la velocidad de recrystalización. Las capas implantadas están compuestas de una región amorfa seguida de una delgada capa formada por lazoes de dislocaciones y agrupamientos de defectos. Cuando se está produciendo la recrystalización, parte de los átomos de flúor quedan atrapados en la región de dislocaciones y parte se segregan a la interfase a/c que continua el avance^[3,10,14]. Debido a que a bajas dosis de implantación la mayoría del flúor se retiene en la región de dislocaciones^[3], el efecto de deceleración causado por el flúor es prácticamente despreciable y el ritmo de recrystalización aumenta con la concentración de pico del boro. A altas dosis, la presencia del flúor en la interfase provoca una disminución de la velocidad de avance del frente.

3.4.1.3.- Medida de la resistencia cuadro

Se midió la resistencia cuadro de las muestras implantadas mediante el método de las cuatro puntas, así como su variación con el tiempo de tratamiento térmico para la temperatura de 575 °C. La corriente que se introdujo por dos de las puntas fue de 1 mA. Los resultados obtenidos pueden verse en la fig. 3.10.

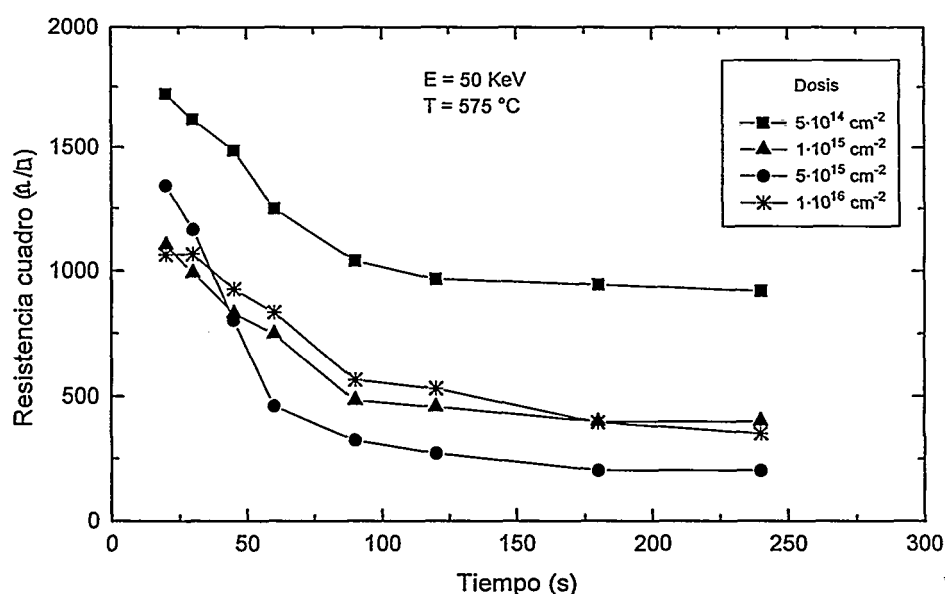


Figura 3.10.- Resultados de la medida de la resistencia cuadro por el método de las cuatro puntas para las muestras recién implantadas y tras los tratamientos isoterms a 575 °C.

La resistencia cuadro decrece con el tiempo de tratamiento térmico al que se ha sometido la muestra, llegando a saturarse para tiempos de tratamiento mayores de 150 s, con la excepción de la mayor dosis implantada, que claramente no llega a la saturación. Estos tiempos corresponden a la desaparición de la región amorfa, como se ha deducido de las medidas elipsométricas (fig. 3.4). Los valores de saturación de las resistencias cuadro decrecen con la dosis de implantación, a excepción de la de mayor dosis. En algunas de las muestras en las que se observó saturación en la resistencia cuadro, se realizaron también medidas de resistencia distribuida (*spreading resistance* en su acepción inglesa). La profundidad de la

unión y los rangos proyectados concordaban con los simulados por SUPREM. De cualquier modo, tanto los perfiles de portadores medidos por *spreading* como las medidas de las resistencias cuadro indicaban una activación electrónica incompleta (en torno al 40%). En el apéndice A puede verse el programa realizado para la simulación por SUPREM.

Resultados similares se obtuvieron para la implantación realizada a 100 KeV.

3.4.2.- Implantaciones a baja corriente (10 μ A)

Como ya se ha indicado, los tratamientos térmicos sobre las muestras implantadas a 50 KeV con dosis de 10^{16} cm⁻² presentan una disminución muy acusada en la velocidad de recristalización. Por otra parte, en estas muestras puede verse un importante efecto del *self-annealing* debido al calentamiento local que se produce durante el proceso de implantación. Con el fin de disminuir este último efecto, se procedió a realizar una serie de muestras a dicha energía y dosis, pero empleando una corriente de haz de 10 μ A. frente a los 200 μ A utilizados en las series anteriores.

3.4.2.1.- Estudio de las capas implantadas

En el caso de implantación iónica a baja corriente, si se realizan las simulaciones de la estructura de la capa con el método seguido en las implantaciones a alta corriente, se observa, tanto en las muestras recién implantadas como en las que se han sometido a tratamientos térmicos, que es necesario emplear una capa superficial de óxido nativo exageradamente gruesa (de unos 100 Å, más o menos). Restringiendo el espesor de óxido nativo típico a unas pocas decenas de angstroms los ajustes que se obtenían eran bastante malos, como puede verse en la fig. 3.11a. Había que descubrir si este óxido que se precisaba era o no real. Realizando un ataque en fluorhídrico+etanol de las muestras, no se

conseguía eliminar estas capas. Más aun, un ataque en CP-4*, capaz de eliminar unos cientos de angstroms de óxido de silicio, dejaba capas amorfas de características similares, por lo que no tenía sentido físico aumentar el espesor de la capa de SiO₂. Otra posibilidad era la existencia de rugosidad superficial^[10] para explicar este espesor extremadamente grande de la capa más externa, pero no resultaba demasiado convincente, ya que si así fuera también se habrían encontrado estos espesores de la capa externa en las capas implantadas con alta corriente. Por tanto, había que concluir que el modelo de ajuste no era válido para esta serie de muestras, por lo que se siguió el procedimiento recurrente descrito en la parte experimental para obtener los valores de n, k y d.

En la figura 3.11b se muestra un ejemplo de la precisión del método a la hora de ajustar el espectro experimental de la muestra de la figura 3.11a. Tras el último procedimiento, se obtiene un espesor de 610 Å comparado con los 570 Å que dio el primer método, es decir, empleando los valores estándar de n y k de la literatura. Esta tendencia, el hecho de que el espesor calculado por el segundo método sea un poco mayor que el calculado por el primero, se mantiene en todas las muestras medidas.

* Disolución formada por ácido nítrico, ácido fluorhídrico y ácido acético.

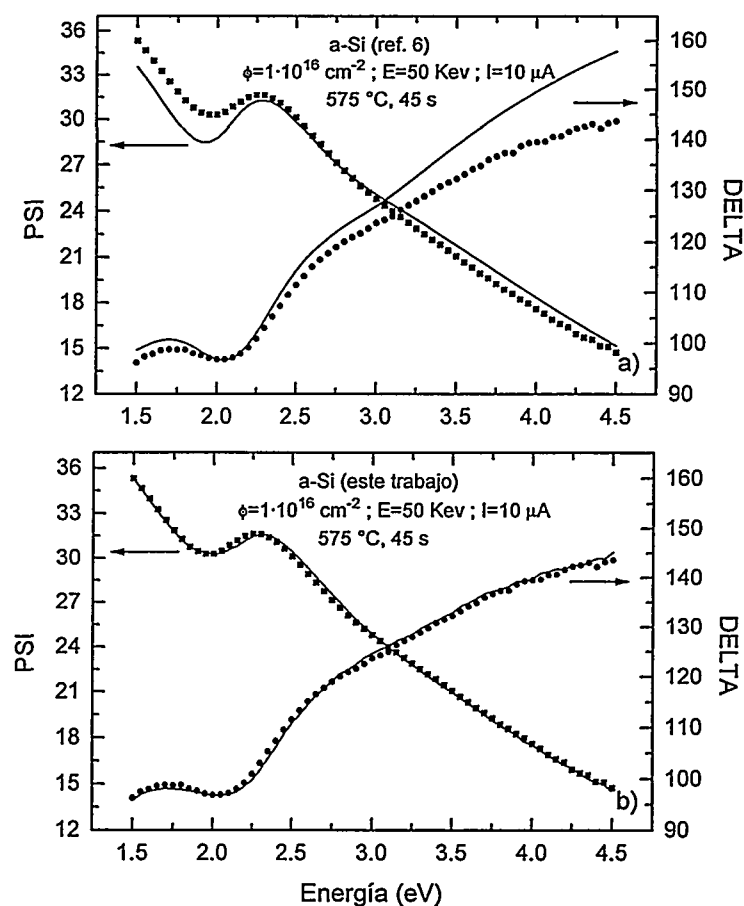


Figura 3.11.-Representación gráfica de los ángulos elipsométricos Ψ y Δ tanto experimentales (símbolos) como los correspondientes a los ajustes (líneas continuas) para muestras implantadas con baja densidad de corriente. Los espectros de ajuste se obtuvieron utilizando la constante dieléctrica del a-Si de a) ref. 6, b) este trabajo.

En la figura 3.12 se hace una comparación del índice de refracción y el coeficiente de extinción de la muestra de mayor dosis implantada a baja corriente con los encontrados en la literatura. Como puede verse, el índice de refracción de la capa implantada es más bajo que el encontrado por Aspnes y Theeten^[6] en todo el rango espectral estudiado. El coeficiente de extinción (parte imaginaria del

índice de refracción) es mayor que el estándar en la región transparente, de 1.5 a 3.6 eV, pero se hace menor que la k estándar para energías por encima de 3.6 eV.

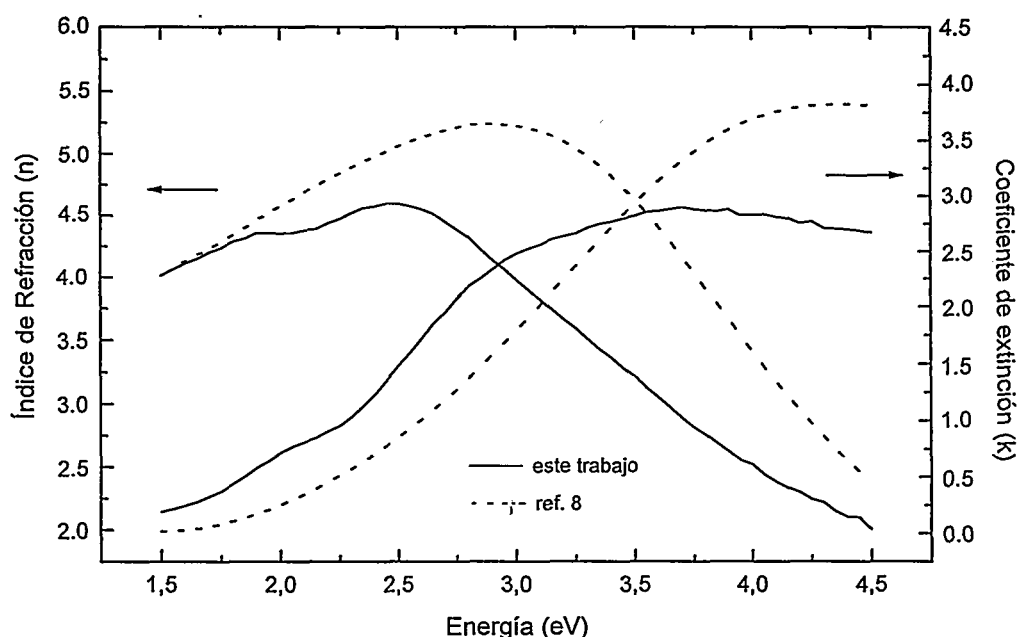


Figura 3.12.- Comparación entre las constantes ópticas (n y k) del α -Si correspondiente a la ref. 8 y el obtenido en este trabajo ($\phi=10^{16} \text{ cm}^{-2}$, $I=10 \mu\text{A}$)

En la fig. 3.13 se ha hecho una representación análoga a la de la fig. 3.3 (espesor de amorfo frente a dosis de implantación). Puede verse que en este caso (es decir, implantación a baja corriente) el espesor de la capa amorfa producida en la implantación aumenta al aumentar la dosis, incluso para la dosis mayor, de 10^{16} cm^{-2} , contrariamente a lo que ocurría en las muestras implantadas a alta corriente.

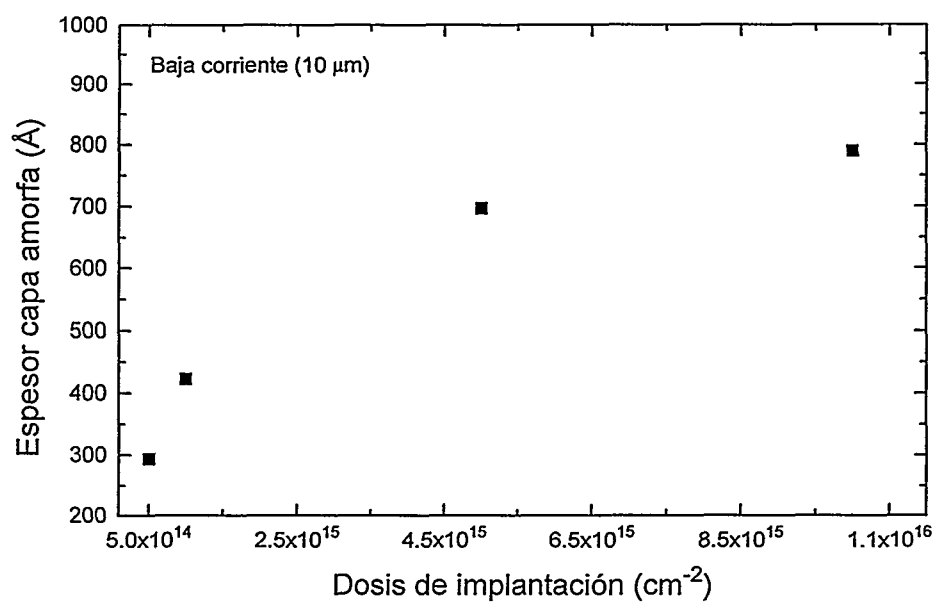


Figura 3.13.- Espesor de la capa de amorfo producida tras la implantación (baja corriente) frente a las distintas dosis de implantación utilizadas

3.4.2.2.- Estudio del proceso de recristalización y cálculo de la energía de activación

En la tabla 3.III se muestran los espesores de la capa amorfa obtenidos según este método, tanto para las muestras recién implantadas como para las que han sido sometidas a los distintos tratamientos térmicos.

Tabla 3.III.- Espesores de la capa de a-Si obtenidos para las muestras implantadas a 50 KeV y baja corriente, siguiendo el método descrito, tras los sucesivos tratamientos térmicos.

		Espesor capa de amorfo (Å)			
		Dosis (cm ⁻²):			
Temp. de tratamiento (°C)	Tiempo de tratamiento (s)	5·10 ¹⁴	10 ¹⁵	5·10 ¹⁵	10 ¹⁶
525	0	294	423	697	789
	30	87	340	614	687
	45	91	315	608	690
	60	55	327	604	680
	90	42	304	596	674
	120	42	279	587	668
	180	21	278	572	658
	240	10	253	548	625
	300	4	207	508	602
550	0	294	423	697	789
	20	62	320	603	692
	30	46	326	598	685
	45	17	283	594	675
	60	16	244	570	661
	90	3	213	552	622
	120	0	166	514	585
	180	0	136	422	498
	240	0	72	283	462
575	0	294	423	697	789
	20	19	280	580	664
	30	7	201	551	552
	45	0	193	506	569
	60	0	130	410	500
	90	0	104	258	458
	120	0	54	153	417
	180	0	0	25	366
	240	0	0	23	322
600	0	294	423	697	789
	10	6	156	210	440
	20	5	115	217	421
	30	0	35	34	395
	40	0	3	28	371
	50	0	9	28	364
	60	0	5	24	342
	90	0	0	23	305
	120	0	0	0	257

Las muestras implantadas con las mayores dosis a baja corriente de iones ($10 \mu\text{A}$) exhiben un comportamiento totalmente diferente a las implantadas con alta corriente. Como ya se ha mencionado, se necesitó un procedimiento recurrente para ajustar con la mayor precisión los ángulos elipsométricos, indicando que la estructura de la capa de a-Si no se llegaba a relajar durante la implantación, y la epitaxia en fase sólida, si tenía lugar, se había reducido considerablemente. Además, el espesor obtenido era mayor que los de las muestras implantadas a alta corriente, como puede verse en la figura 3.14.

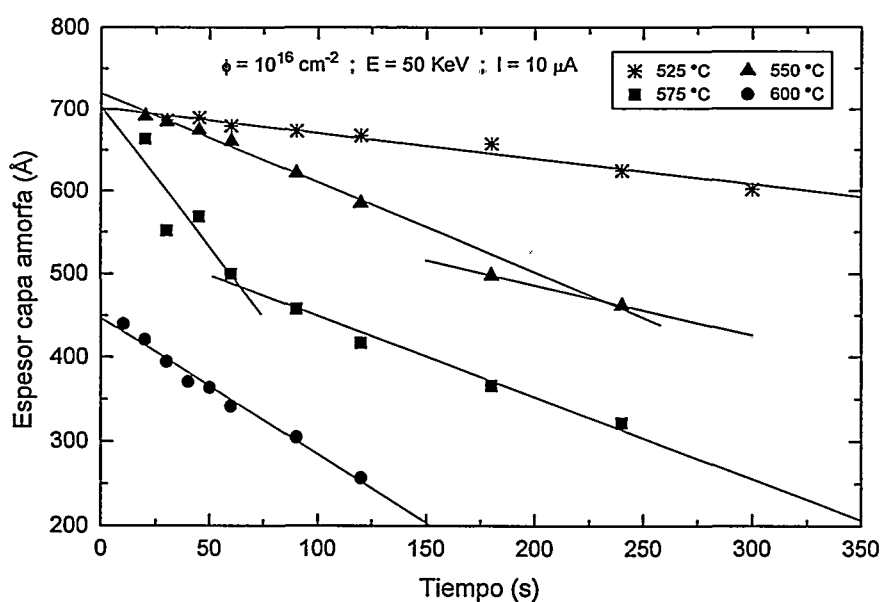


Figura 3.14.- Variación del espesor de a-Si con los diferentes tratamientos térmicos para la muestra implantada a baja corriente ($I=10 \mu\text{A}$) con una dosis de 10^{16} cm^{-2} .

Los espesores obtenidos tras los tratamientos térmicos a 525 y 600 °C decrecen linealmente con el tiempo, mientras que los correspondientes a 550 y 575 °C muestran un cambio de pendiente alrededor de 500 Å. Aparentemente, el proceso de recristalización se produce rápidamente hasta que el espesor se reduce a 500 Å, momento a partir del que la velocidad de la interfase a/c disminuye. Esta profundidad corresponde aproximadamente al rango proyectado que se ha

simulado por SUPREM para una implantación de 10^{16} cm^{-2} a 50 KeV: Por tanto, cuando el frente a/c cruza esta profundidad crítica encuentra una concentración muy alta de flúor, lo que conduce a un descenso del ritmo de recrecimiento. Más aun, la concentración de pico de boro simulada por SUPREM bajo estas condiciones de implantación está alrededor de $2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, muy por encima del límite de solubilidad para estas temperaturas, que es de $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Una vez sobrepasado el límite de solubilidad puede producirse una generación de defectos durante la recristalización, dando lugar a una ralentización adicional de la velocidad de recristalización.

En la fig. 3.15 se han representado los valores de la velocidad obtenidos a partir de la figura 3.14 en función de la inversa de la temperatura. Para aquellas muestras que presentan dos regiones con diferentes pendientes, se han representado ambos valores de la velocidad. Se muestran así mismo, para su comparación, datos correspondientes a las muestras implantadas con alta corriente. De los ajustes de los valores correspondientes a las zonas de alta pendiente, se obtiene una energía de activación de 2.8 eV, y un factor pre-exponencial de $1.1 \cdot 10^9 \text{ cm/s}$. Esta energía es similar a la de las muestras implantadas a alta corriente, no así el factor pre-exponencial que es más de un orden de magnitud mayor. Los valores de velocidad obtenidos de las zonas de baja pendiente son similares a los ritmos de recristalización encontrados en las muestras implantadas con altas corrientes del haz de iones.

Como conclusión, se puede decir que el proceso de recristalización consta de dos fases: En la primera fase, correspondiente a la recristalización de las zonas amorfizadas cercanas a la cola de la implantación, la velocidad es alta. A medida que el frente de recristalización se sitúa a unos 500 Å de la superficie, la velocidad disminuye bruscamente debido a una reducción en el factor pre-exponencial, siguiendo un comportamiento similar al encontrado en las muestras implantadas a alta corriente. En estas últimas muestras no se puede detectar la primera fase, ya que el proceso de *self-annealing* enmascara dicho efecto.

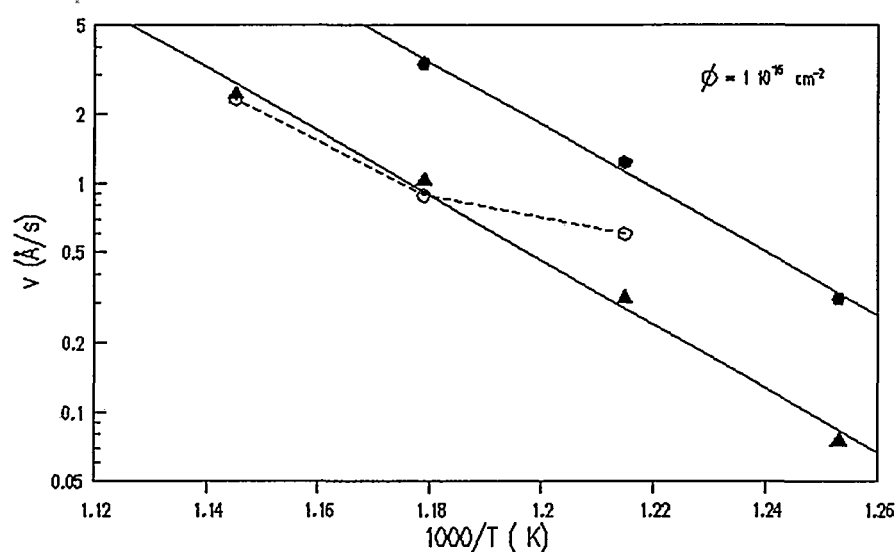


Figura 3.15.- Ritmos de recrystalización para muestras implantadas con una dosis de 10^{16} cm^{-2} pero para diferentes corrientes de iones. (▲): $I=200 \mu A$. Para $I=10 \mu A$ los valores se obtuvieron de las pendientes altas (●) y bajas (○) en la fig. 3.14.

3.5.-Conclusiones

Se ha utilizado la técnica no destructiva de elipsometría espectroscópica para el estudio de la cinética de recrystalización de capas implantadas con BF_2^+ . Se ha encontrado que la constante dieléctrica de las capas implantadas depende de las condiciones de implantación, energía, dosis, corriente del haz de iones, etc. Más aún, la constante dieléctrica de las muestras con algún tratamiento térmico difieren, en general, de las recién implantadas para las altas corrientes del haz de iones.

Se ha obtenido a partir de esta técnica una energía de activación del proceso de recrystalización de 2.8 eV, lo que concuerda con los resultados hallados por otros autores (TEM o reflectividad)^[3-5].

La velocidad de recristalización parece depender de las condiciones de implantación, concordando también con los valores previamente publicados. Más aun, para la misma muestra, la velocidad de recristalización disminuye en aquellas regiones donde la concentración de impurezas implantadas excede el límite de solubilidad.

3.6.- Bibliografía

- [1] H. Ryssel, I. Ruge, *"Ion Implantation"*, John Wiley & Sons
- [2] J.W. Mayer, L. Eriksson, J.A. Davies, *"Ion implantation in semiconductors"*, Academic Press, (1970)
- [3] J. Narayan, O.W. Holland, W.H. Christie, J.J. Wortman, *J. Appl. Phys.* **57**, 2709 (1985)
- [4] G.L. Olson, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **35**, 25 (1985)
- [5] S. Holgado, J. Martínez, J. Garrido, J. Piqueras, *Appl. Phys. A* **60**, 325 (1995)
- [6] D.E. Aspnes, J.B. Theeten, *J. Appl. Phys.* **50**, 4928 (1979)
- [7] B.G. Bagley, D.E. Aspnes, A.C. Adams, C.J. Mogab, *Appl. Phys. Lett.* **38**, 56 (1981)
- [8] M. Fried, T. Lohner, W.A.M. Aarnik, L.J. Hanekamp, A. van Silfhout, *J. Appl. Phys.* **71**, 5260 (1992)
- [9] K. Vedam, P.J. McMarr, J. Narayan, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 339 (1985)
- [10] D.E. Aspnes, A.A. Studna, E. Kinsbron, *Phys. Rev. B* **29**, 768 (1984)
- [11] R.M. Azzam, N.M. Bashara, In *Ellipsometry and Polarized Light* (North-Holland, Amsterdam)
- [12] L. Csepregi, E.F. Kennedy, T.J. Gallagher, J.W. Mayer, T.W. Sigmon, *J. Appl. Phys.* **48**, 4234 (1977)
- [13] M.Y. Tsai and B.G. Streetman, *J. Appl. Phys.* **50**, 183 (1979)
- [14] I. Suni, U. Shreter and M-A. Nicolet, *J. Appl. Phys.* **56**, 273 (1984)

CAPÍTULO 4

Efectos del tratamiento en plasmas de hidrógeno sobre sustratos de Si implantados

4.1.- Introducción

Las capas de silicio microcristalino obtenidas a partir de disoluciones de SiH_4 en H_2 , en equipos de plasma de deposición química en fase vapor (CVD) a temperaturas bajas, menores de 300 °C, han sido objeto de múltiples estudios debido a sus interesantes propiedades. Comparándolas con el silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) que se obtiene en las mismas condiciones pero sin H_2 en el plasma, estas capas presentan mayor conductividad electrónica y mayor movilidad de portadores, y menor absorción óptica^[1]. Aunque se han elaborado varias teorías para explicar el crecimiento del silicio microcristalino, la que parece más aceptada se basa en un modelo propuesto por Fortmann^[2], que consiste en una nueva transición de fase del estado amorfo al cristalino. Según esta teoría las capas depositadas son, originalmente, de silicio amorfo. Los átomos de hidrógeno

existentes en el plasma se difunden en dicha capa, dando lugar a una zona de silicio amorfo altamente hidrogenada. Parte de esta capa es atacada por el propio hidrógeno, pasando de nuevo al plasma. Los átomos de hidrógeno difundidos forman enlaces Si-H rompiendo los enlaces Si-Si. Este material en el que abundan los enlaces Si-H con algunos enlaces Si-Si, se comporta como un estado cuasi-líquido en el que los átomos de silicio tienen energía suficiente para desplazarse de sus posiciones de equilibrio. Desde este estado cuasi-líquido la estructura se relaja hacia un estado de menor energía, como es el cristalino, aunque la estructura resultante depende del material existente debajo de la capa hidrogenada, y en última instancia, ya que éste es un proceso continuo, del sustrato sobre el que está creciendo. Otro efecto a tener en cuenta es que durante el proceso de transformación a cristalino, el exceso de H_2 se segrega hacia las fronteras de grano o se elimina por difusión hacia la superficie externa.

4.2.- Motivación del trabajo

Dado que la presencia de hidrógeno en el silicio depositado por deposición química en fase vapor asistida por plasma (PECVD) promueve su cristalinidad, parece interesante estudiar, siguiendo la misma metodología empleada en el capítulo 3, si la introducción de hidrógeno en muestras de silicio amorfizadas por implantación tiene algún efecto en la cinética de recristalización de las capas por epitaxia en fase sólida (SPE). Las capas se hidrogenan mediante un tratamiento en plasma de hidrógeno.

4.3.- Tratamientos en plasma de hidrógeno en el equipo ECR (*Electron Cyclotron Resonance*) de PlasmaQuest

4.3.1.- *Experimental*

4.3.1.1.- *Implantaciones iónicas*

La implantación iónica que se utilizó como base en este apartado se realizó en el implantador comercial de Varian Extrion, con iones de BF_2^+ , a la energía de 50 KeV y con una dosis de $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. La implantación se hizo a alta corriente (200 μA) y a temperatura ambiente. Mayores dosis provocan, como se vio en el capítulo 3, un fenómeno de *self-annealing* que complica el proceso de recristalización. La oblea de partida era tipo-N, con orientación (100) y resistividad 4-6 $\Omega \cdot \text{cm}$.

4.3.1.2.- *Tratamiento en plasma de hidrógeno*

Tras la implantación, la oblea se cortó en cuartos, reservando uno, y sometiendo los tres restantes a distintos tratamientos en plasma de hidrógeno en el equipo CVD por resonancia ciclotrón de electrones (ECR) de PlasmaQuest.

Para el tratamiento en hidrógeno, el plasma ECR se forma a partir de argón e hidrógeno, que se introducen por la parte superior de la cámara.

Las condiciones del tratamiento se especifican en un procedimiento que se divide en pasos. En cada uno de estos pasos se asignan los valores deseados de los parámetros a controlar (flujos de gases, corriente en los electroimanes, potencia de microondas y tiempo del paso). El proceso puede tener un máximo de 100 pasos, que sirven de entrada a un programa de ordenador que es el encargado de ir ejecutando cada uno de ellos secuencialmente, y controlando que los parámetros tomen los valores programados para cada paso concreto.

En este caso, la primera etapa del proceso de hidrogenación fue flujea 100 sccm de argón durante unos segundos, con el fin de esperar a que se estabilice la

lectura por el medidor de caudal másico, para continuar con un paso en el que se introducen los 120 sccm de hidrógeno, dejando fluir ambos gases durante 30 s. Tras ello, se encienden los electroimanes (el superior con 185 Amp. y el inferior con 60 Amp.), produciendo el plasma a la potencia de microondas de 750 W y manteniéndose el tiempo de tratamiento programado, que fue en cada caso, de 1, 2 y 3 minutos. La presión en la cámara durante la hidrogenación, en estas condiciones, fue de 2.8 mTorr. Los pasos detallados de este proceso de hidrogenación pueden seguirse en el apéndice B.

La medida de los flujos durante el proceso se realiza automáticamente con lecturas cada segundo de los controladores de flujo (*mass flow controllers*), asegurando una precisión mejor de 0.5 sccm. Esta precisión es proporcional al caudal máximo.

Los tratamientos se realizaron a temperatura ambiente, esto es, sin calentamiento adicional por fuentes externas a la cámara de reacción donde se genera el plasma.

4.3.1.3.- Tratamientos térmicos rápidos

Los tres cuartos de oblea implantada sobre los que se realizaron las hidrogenaciones en las mismas condiciones pero distintos tiempos, y el cuarto que se reservó únicamente con la implantación, se cortaron en pequeños trozos, sobre los que se realizaron tratamientos térmicos con el equipo RTA XM de Addax. Estos tratamientos se hicieron en ambiente de nitrógeno, a la temperatura de 575°C y para los tiempos: 30, 45, 60, 75, 90, 120, 180, 360 y 600 segundos.

4.3.1.4.- Estudio de las muestras implantadas e hidrogenadas por elipsometría espectroscópica

Con la técnica de elipsometría espectroscópica se obtuvo la constante dieléctrica compleja tanto de la parte de la oblea implantada sin tratamiento en H₂, como de las que fueron expuestas al plasma de hidrógeno, así como de sus

tratamientos térmicos posteriores, a partir de las medidas realizadas entre 1.5 y 4.5 eV.

Se utilizó nuevamente el software que acompaña al elipsómetro para calcular el espesor de la capa amorfa. La estructura utilizada para ajustar los resultados experimentales a los simulados fue una vez más *aire / óxido nativo / capa / sustrato de c-Si*, con la diferencia de que, en esta ocasión, la capa no sólo estaba formada por a-Si, sino por una mezcla de a-Si y *void*, término empleado para designar la presencia de una porosidad en la capa, es decir, una falta de compactación debida a la presencia del hidrógeno. Además, para las muestras hidrogenadas durante 1 minuto, y tras los tratamientos térmicos de mayor tiempo, es necesario añadir al ajuste de la capa un porcentaje de silicio cristalino (c-Si), para tener en cuenta la cristalinidad de la misma.

Se utilizaron las constantes dieléctricas del a-Si y c-Si de los datos disponibles de la literatura^[3], y para la simulación se empleó la aproximación de medio efectivo de Bruggeman (EMA), explicado en el capítulo 2.

4.3.2.- Resultados y discusión

4.3.2.1.- Estudio de las capas implantadas y posteriormente hidrogenadas

En la figura 4.1a se muestra la parte imaginaria de la constante dieléctrica de la muestra que sólo ha sido implantada, comparada con las que han sufrido el tratamiento de hidrogenación, y en las figuras 4.1b-d puede seguirse la evolución de las cuatro muestras con los tratamientos térmicos a 575 °C para los tiempos de 1, 3 y 10 minutos.

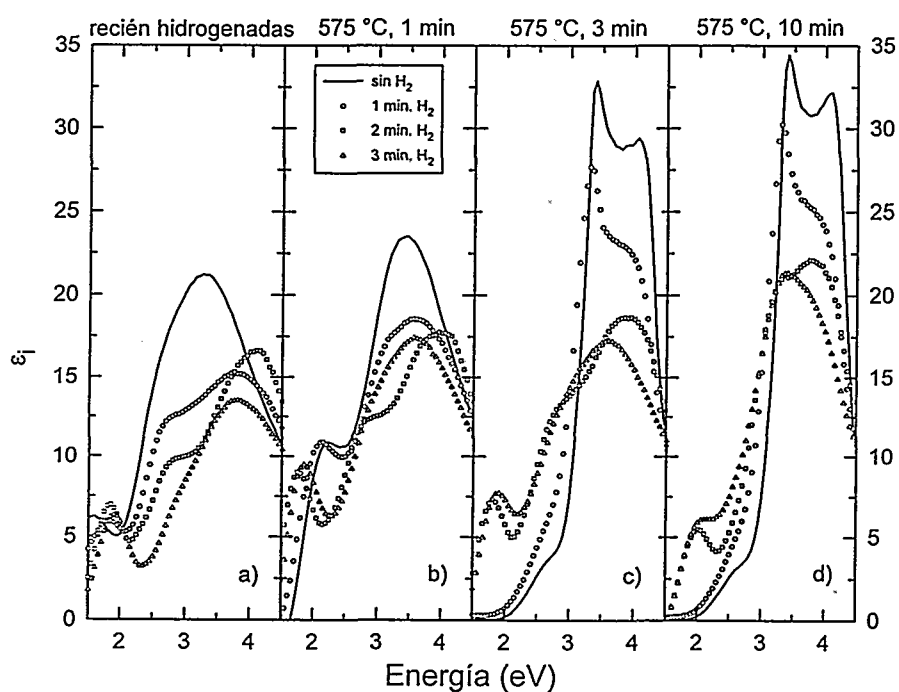


Figura 4.1.- Espectros elipsométricos en los que se muestra la parte imaginaria de la constante dieléctrica frente a la energía para las muestras, tanto recién implantada, como las que se han sometido a hidrogenación:
a) sin tratamiento térmico; y con tratamiento térmico a 575 °C b) 1 min., c) 3 min., d) 10 min.

Como era de esperar, la muestra implantada llega a recrystalizar, observándose en ella, tras el último tratamiento térmico, los puntos críticos E_1 y E_2 , típicos del espectro del silicio monocristalino, localizados en 3.4 y 4.1 eV respectivamente^[4].

La muestra expuesta al plasma de H_2 durante 1 minuto, no llega a recrystalizar totalmente, pero se aprecia en ella un alto grado de cristalinidad, apareciendo el punto crítico E_1 a 3.3 eV, y observándose la desaparición de las interferencias en el espectro propias de la zona del infrarrojo. Las muestras sometidas a 2 y 3 minutos en el plasma de H_2 no llegan a recrystalizar ni para el mayor tiempo de tratamiento. En ellas no desaparecen las interferencias de la zona infrarroja del espectro, indicando la existencia de una capa con propiedades

ópticas muy diferentes de las del sustrato. Sólo se aprecia una ligera evolución del espectro a través de los distintos tiempos de tratamiento.

4.3.2.2.- Estudio del proceso de recristalización y cálculo de la velocidad de recristalización

En la figura 4.2 puede seguirse la variación del espesor de la capa amorfa frente a los distintos tratamientos isotérmicos (575 °C). Se observa que únicamente la muestra que no ha sufrido tratamiento en plasma de H₂ (es decir, la que sólo ha sido implantada) logra la total recristalización, como ya se vio en el apartado anterior. En la muestra expuesta a 1 minuto del plasma de hidrógeno se observa que la capa inicialmente recristaliza, aunque la zona amorfizada no llega a desaparecer totalmente. Se puede calcular, mediante regresión lineal, la velocidad de recristalización. Los resultados son los siguientes:

Muestra	Vel. recristalización (Å/s)
Sin trat. de H ₂	6.17
Trat. con 1 min. de H ₂	5.15

A partir de estos números, se ve que la muestra tratada con hidrógeno recristaliza (hasta el punto que puede llegar a hacerlo) más lentamente que la que no ha sido sometida al plasma de H₂. El frente cristalino avanza hasta que alcanza la zona en que la capa amorfizada se reduce a un espesor de 80 Å. Tratamientos para tiempos mayores no indican una modificación apreciable del espesor de dicha capa. Como ya se indicó anteriormente, esta capa se ajusta con una fracción de componente cristalino, siendo esta composición también invariante con el aumento en tiempo de los tratamientos.

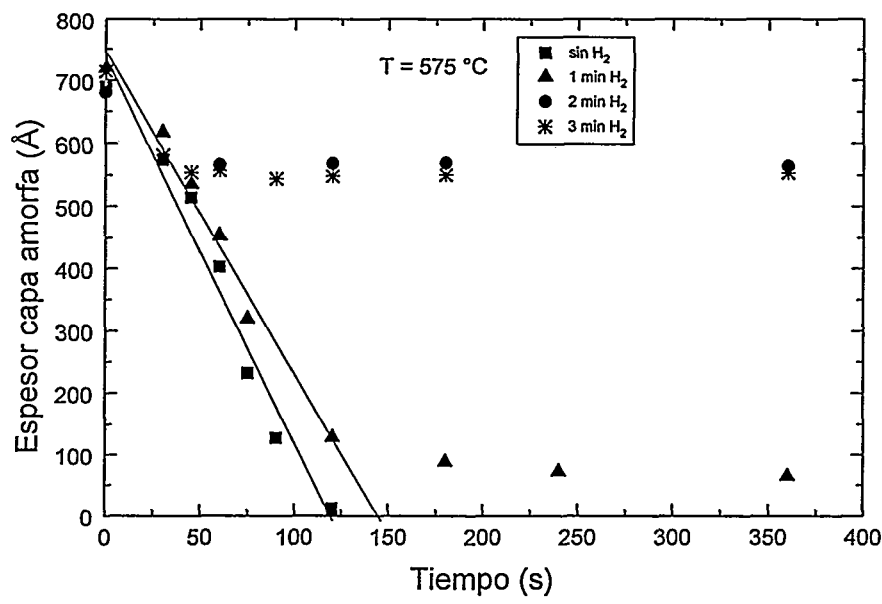


Figura 4.2.- Variación del espesor de la capa amorfa con los distintos tiempos de tratamiento térmico a 575 °C, tanto para la muestra sólo implantada, como para aquellas que han sido expuestas al plasma de H₂.

El hecho de que la capa se pueda ajustar por una mezcla de a-Si, c-Si y void es asociado por algunos autores a la presencia de material microcristalino o policristalino^[4,5,6], siendo la proporción de componente cristalino un índice que mide la cantidad de material que ha llegado a formar granos, aunque con diferentes orientaciones. Para explicar el comportamiento observado en la muestra anterior, podría suponerse que hay una región superficial de ~80 Å donde la concentración de H₂ es lo suficientemente alta como para favorecer, durante el proceso térmico, la nucleación de monocristales con orientación aleatoria, los cuales impiden el crecimiento epitaxial desde el sustrato.

Para las muestras con 2 y 3 minutos de hidrogenación, se observa una disminución inicial de la capa amorfa, para luego mantenerse constante el espesor

de la misma. Esto podría explicarse de la misma forma que en la muestra anterior, pensando que la introducción del H_2 produce una zona mucho más dañada cerca de la superficie, que es tanto mayor cuanto más hidrógeno se introduce en la muestra implantada. Para las muestras que han estado expuestas a 2 y 3 minutos al plasma de hidrógeno, la capa dañada y no recristalizable se encuentra en torno a los 550 Å. El hecho de que el espesor de esta capa sea similar para ambas temperaturas podría indicar que se ha llegado al límite de solubilidad de hidrógeno en silicio. En este caso los datos de elipsometría se ajustaron mediante una capa compuesta de a-Si y void, pero sin fracción de c-Si. Aquí, el tratamiento más prolongado en H_2 habría provocado una región más profunda y con una concentración elevada de H_2 que provocaría la formación de algún tipo de defectos que inhiben tanto el crecimiento epitaxial desde el sustrato como la nucleación de monocristales.

Pruebas de tratamientos a temperaturas más elevadas modifican el contenido de c-Si, pero no dan lugar a recristalización completa para las muestras con tratamiento de 1 minuto. Para los tratamientos a mayor tiempo el comportamiento es muy similar.

4.4.- Tratamientos en plasma de hidrógeno en un equipo CVD de radiofrecuencia

Con el fin de determinar si el efecto provocado por la exposición a plasmas de hidrógeno de muestras implantadas observado en el apartado anterior, era debido a la alta densidad de iones que se produce en un plasma ECR, se procedió a realizar un experimento similar pero utilizando un equipo de radiofrecuencia (RF) como generador del plasma, donde la densidad de iones es entre 100 y 1000 veces menor que en un plasma ECR para las mismas condiciones

de presión y, por tanto, la introducción de hidrógeno en la capa amorfa será también menor.

4.4.1.- Experimental

4.4.1.1.- Implantaciones iónicas

Se amorfizaron dos obleas de silicio tipo-P (resistividad 4-6 $\Omega\cdot\text{cm}$) mediante implantación iónica, con una dosis de $3\cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. La especie implantada fue BF_2^+ , a una energía de 50 KeV y a temperatura ambiente.

4.4.1.2.- Tratamiento en plasma de hidrógeno

Las muestras implantadas se hidrogenaron en un plasma típico utilizado para pasivar impurezas y defectos en semiconductores. El equipo consiste en un tubo de cuarzo de 2.55 cm de diámetro, por el que se hacen fluir 200 sccm de H_2 a la presión de ~1500 mTorr. Se acopla una radiación de radio frecuencia (RF) de 13.56 MHz para generar el plasma. La muestra, previamente limpiada, pero no atacada en HF, se coloca aproximadamente a 10 cm por debajo de la zona de generación del plasma, sobre un portasustratos de cuarzo. La muestra se orienta paralelamente al flujo de gas, con lo que se logra minimizar la radiación directa de la descarga del gas, resultando insignificante el aumento de temperatura en la muestra debido a la exposición al plasma, estando este aumento siempre por debajo de 50 °C. Se utiliza una resistencia externa para calentar la muestra, y la temperatura se controla con un termómetro. Se mantuvo la temperatura de la muestra a 280 °C para igualar la de los tratamientos realizados con el equipo ECR, y las potencias de RF empleadas fueron 20, 55 y 80 W, con tiempos de 15, 15 y 60 minutos respectivamente (Tabla 4.I).

Tabla 4.I.-Resumen de las condiciones de hidrogenación de las muestras implantadas.

Muestra	Condiciones de hidrogenación		
	Equipo	Potencia	Tiempo (min)
1	RF	20	15
2	RF	55	15
3	RF	80	60
4	ECR	750	15

Para comparar con las muestras anteriores, se realizó un tratamiento en plasma de H₂ con el equipo ECR, por el que se hicieron flujea 120 sccm de H₂ a la presión de 1.5 mTorr. La potencia de microondas utilizada fue de 750 W. En este sistema, las muestras se encontraban ~25 cm por debajo de la zona de generación del plasma, y su orientación era perpendicular a la dirección de flujeo del gas, produciendo que la exposición al plasma condujera a aumentos significativos de la temperatura en la muestra. A partir de un termopar unido al sustrato de silicio, se observó que la temperatura alcanzaba ~280 o 350 °C cuando se formaba el plasma. No se aplicó calentamiento externo, y la muestra se sometió al tratamiento durante 15 minutos, valor superior a los tratamientos realizados anteriormente, pero que permite asegurar que la recristalización desde el sustrato es mínima.

4.4.1.3.- *Tratamientos térmicos rápidos*

Las muestras hidrogenadas, así como las sólo implantadas, se sometieron a tratamientos térmicos rápidos RTA con el sistema de Addax. Los tratamientos fueron isocronos (1 minuto) en un rango de temperaturas entre 550 y 800 °C, y se realizaron en ambiente de N₂. Se eligió el tiempo de 1 minuto porque era, según lo estudiado en el capítulo 3, cuando se producían cambios significativos en la muestra.

4.4.1.4.- Estudio de las capas implantadas e hidrogenadas por elipsometría espectroscópica.

Con ayuda de la técnica de elipsometría espectroscópica se siguió la evolución de la constante dieléctrica y de la estructura de las distintas muestras: sólo implantadas, implantadas e hidrogenadas y todas ellas con los posteriores tratamientos térmicos, midiendo en un rango entre 1.5 y 4.5 eV.

De nuevo se utilizó la estructura *aire / óxido nativo / capa / sustrato de c-Si*, donde la capa se simuló como una mezcla de a-Si, c-Si y void, menos para la muestra hidrogenada en plasma ECR, donde sólo fue necesario utilizar una mezcla de a-Si y void, utilizando la aproximación de medio efectivo (EMA). Se emplearon así mismo las constantes dieléctricas de la literatura^[3] para simular la estructura medida.

4.4.1.5.- Medida de espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR)

Se realizaron medidas de FTIR en modo transmisión sobre las muestras expuestas a los distintos plasmas de hidrógeno, utilizando el espectrómetro IFS 66v de Bruker, descrito en el capítulo 2.

Para realizar estas medidas en transmisión, y poder quedarse únicamente con el espectro de la capa, y no de toda la estructura, se mide primero el espectro de IR de un sustrato cristalino idéntico al utilizado como base de las muestras, y se resta luego la contribución de este sustrato sobre el espectro total, de modo que el resultado final es la medida IR de la capa implantada e hidrogenada. Con los espectros así obtenidos, y utilizando el espesor de las muestras obtenido por elipsometría espectroscópica, se calculó el coeficiente de absorción. Sobre estos espectros puede calcularse el coeficiente de absorción integrada, $\int \alpha$, y el número de enlaces N (apéndice D).

4.4.2.- Resultados y discusión

4.4.2.1.- Estudio de las capas implantadas y posteriormente hidrogenadas

En la figura 4.3a pueden verse las medidas de elipsometría espectroscópica de la muestra sólo implantada (sin exposición a plasma de hidrógeno) y de las que se han expuesto a los distintos plasmas de hidrógeno. Para la muestra 1 se observa que el espectro no difiere demasiado del de la muestra no hidrogenada tras el tratamiento térmico a 550 °C, donde el espesor de la capa amorfa se ha reducido en un 25 % en ambos casos. Tras un tratamiento RTA a 600 °C, la parte imaginaria de la constante dieléctrica muestra dos máximos, en ~3.4 y 4.2 eV, no apareciendo las figuras de interferencia de la parte del espectro correspondiente a la zona del IR ($E < 3\text{ eV}$) (fig. 4.3b), y típicas del silicio amorfo. Este hecho demuestra que la capa ha recrystalizado completamente siguiendo un proceso de epitaxia en fase sólida (SPE), de forma similar a la muestra no hidrogenada. Este comportamiento se repite tras el tratamiento a 800 °C (fig. 4.3c).

Un comportamiento muy diferente se observa en la muestra 2, que ha sido expuesta a un plasma de mayor potencia de RF (55 W). Tras un tratamiento a 550 °C en RTA, las medidas de elipsometría espectroscópica no coinciden con las de la muestra no hidrogenada sometida al mismo tratamiento (fig. 4.3a). La diferencia se hace aun más patente tras el tratamiento a 600 °C: mientras que la muestra no hidrogenada ha recrystalizado totalmente, siguiendo un proceso SPE, en la muestra 2 se observan figuras de interferencia ($E < 3\text{ eV}$), y los máximos esperados de ϵ_i a 3.4 y 4.2 eV no están definidos (fig. 4.3b). Estas figuras de interferencia desaparecen tras el tratamiento térmico a 800 °C, aunque los valores de los máximos de ϵ_i alrededor de 3.4 y 4.2 son menores que los del material cristalino (fig. 4.3c).

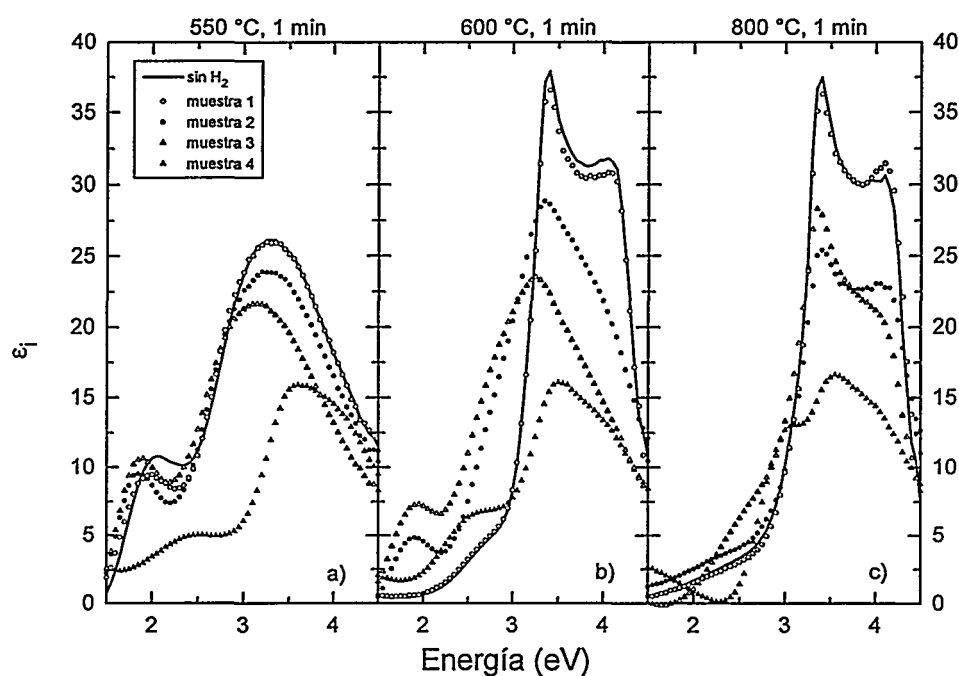


Figura 4.3.- Parte imaginaria de la constante dieléctrica, ϵ_i obtenida a partir de las medidas de elipsometría espectroscópica, tanto para la muestra no hidrogenada como para las muestras 1, 2, 3 y 4 (Tabla 4.I), y tras los tratamientos térmicos isocronos (1 minuto) a las temperaturas: a) 550 °C; b) 600 °C; c) 800 °C

Para la muestra 3, que se hidrogenó a 80 W durante 60 minutos, las diferencias con respecto a la muestra no hidrogenada son incluso mayores que en la muestra 2 (fig. 4.3a). No se produce epitaxia en fase sólida a 600 °C (fig 4.3b), y las figuras de interferencia se mantienen en el espectro elipsométrico incluso tras el tratamiento térmico a 800 °C (fig. 4.3c).

En la muestra hidrogenada en el equipo ECR, muestra 4, los efectos causados son aún más fuertes que los descritos para las otras muestras. Las medidas de elipsometría espectroscópica son totalmente distintas de las que se esperarían para una lámina formada por una mezcla de a-Si / c-Si / void, siendo esto lógico, porque en estas muestras, al igual que las estudiadas en la primera parte del capítulo, sólo se utilizó para su ajuste una mezcla de a-Si y void. La

estructura de la muestra no parece cambiar significativamente durante los sucesivos tratamientos térmicos, y no hay evidencia de que en ningún momento aparezca una componente cristalina en todo el rango de tratamientos RTA utilizado (figuras 4.3a-c).

En la tabla 4.II se presentan los espesores obtenidos para todas las muestras recién hidrogenadas. La disminución del espesor que se observa se debe al ataque de la capa implantada por el hidrógeno.

Tabla 4.II.- Espesores de la capa amorfa de las muestras tras ser sometidas a los distintos plasmas de hidrógeno

Muestra	Espesor de amorfo (Å)
1	604
2	551
3	533
4	480

En todas las muestras tratadas con plasma de radiofrecuencia se observa una disminución del espesor y un aumento del porcentaje de c-Si al aumentar la temperatura de los distintos tratamientos térmicos. Esta variación puede verse en la figura 4.4, en la que se muestra el espesor de la capa amorfa (no cristalina) y la fracción del componente cristalino de la capa obtenidos a partir de los ajustes por elipsometría espectroscópica para la muestra 2.

Un modelo basado en el crecimiento epitaxial desde el sustrato y la nucleación y crecimiento de cristales en la región donde ha penetrado el H₂, similar al utilizado en el apartado 4.3.2.2, podría explicar este comportamiento. Para bajas temperaturas, cuando la velocidad del frente de recrystalización es menor, hay tiempo suficiente para que nucleen los cristales en una región mayor. La presencia de esta capa microcristalina impide el crecimiento monocristalino

desde el sustrato. Para temperaturas más altas, cuando la velocidad es mayor, sólo las zonas más superficiales tienen tiempo para que se nucleen los cristales, dando lugar a que la capa sin recrystalizar sea menor. Este comportamiento indicaría que cuanto mayor sea la temperatura del tratamiento más se favorecerá el proceso SPE desde el sustrato.

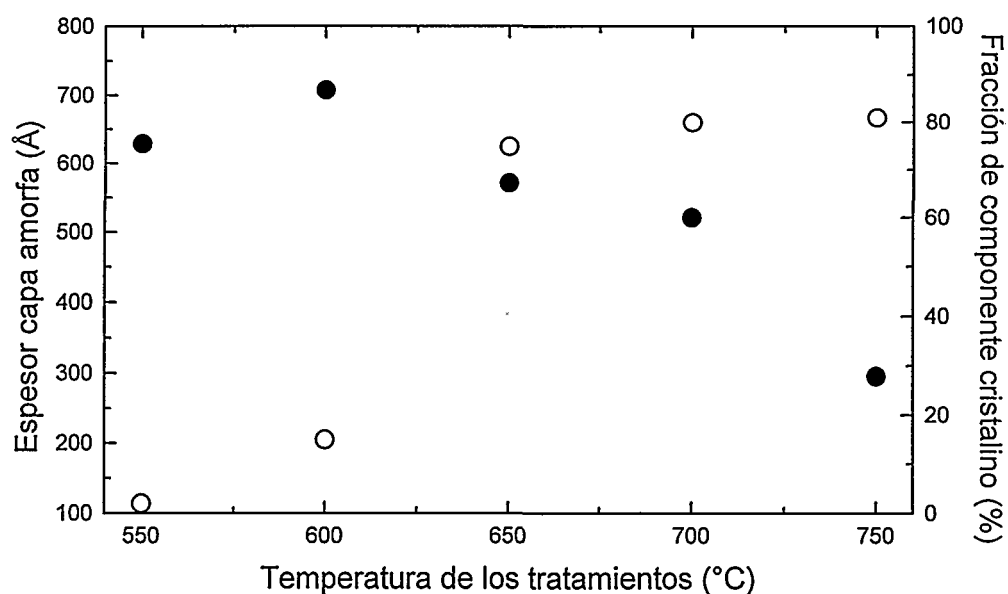


Figura 4.4.- Espesor de la capa amorfa (○) y de la fracción de componente cristalino (●) obtenidos a partir de las simulaciones realizadas con elipsometría espectroscópica para la muestra 2.

Por otra parte, el hecho de que a 800 °C la fracción de c-Si de las muestras sea menor cuanto mayor sea el tratamiento en H₂, indicaría que un aumento en la concentración de hidrógeno en las capas iría en contra del proceso de nucleación.

4.4.2.2.- Estudio por espectroscopía de infrarrojos (FTIR) de las capas implantadas e hidrogenadas.

En la figura 4.5 se muestran los espectros de infrarrojo de las cuatro muestras sometidas a plasmas de hidrógeno, y en la tabla 4.III pueden verse las posiciones de las bandas que aparecen en el espectro (modos de alargamiento Si-H), así como los correspondientes coeficientes de absorción integrada, $\int\alpha$.

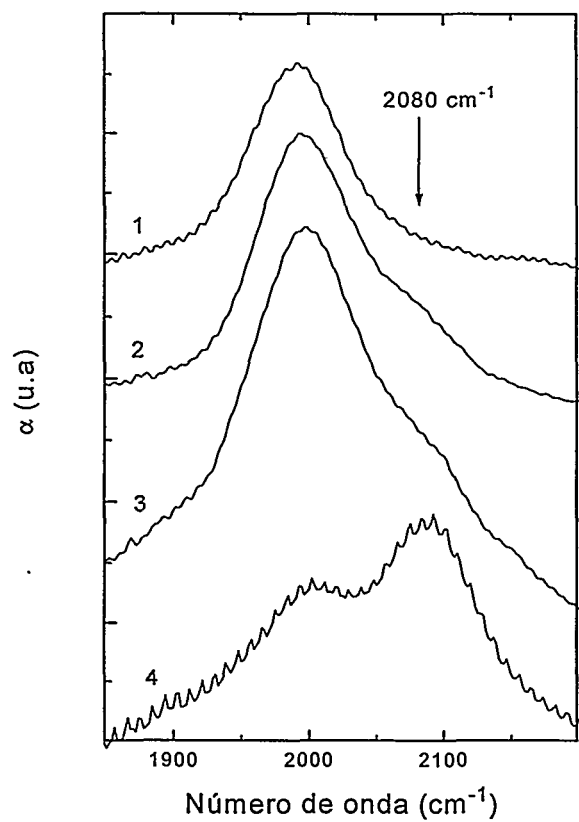


Figura 4.5.- Espectros del coeficiente de absorción infrarrojo en la región de los modos de alargamiento Si-H para las muestras 1, 2, 3 y 4. Los espectros se muestran desplazados en el eje y para una mayor claridad.

Tabla 4.III.- Modos de alargamiento de los espectros de las muestras estudiadas

Muestra	Modos de alargamiento Si-H	
	Posición banda (cm ⁻¹)	$\int\alpha \times 10^4$ (cm ⁻²)
1	1990	6.7
2	1996	8.5
	2076	1.8
3	1998	13.0
	2085	1.7
4	2001	4.3
	2090	5.8

El espectro de IR de la muestra 1, que había sido expuesta al plasma de menor potencia de RF (20 W) exhibe una banda en 1990 cm^{-1} con anchura de banda de $\sim 70\text{ cm}^{-1}$. Esta banda de absorción de IR no se detecta en la muestra sin tratamiento. En la muestra 2, la banda de absorción de IR se desplaza ligeramente, llegando a 1996 cm^{-1} , y el coeficiente de absorción integrado ($\int\alpha$) aumenta sobre el de la muestra 1. Además, aparece un hombro en el espectro, en la zona de mayor energía de la banda de absorción. Los resultados, para la muestra 3, son similares a los de la muestra 2, es decir, la banda principal de absorción de IR se encuentra en 1998 cm^{-1} , apareciendo un hombro para frecuencias mayores. En la muestra 4, hidrogenada en el equipo ECR, la absorción IR consiste en dos bandas superpuestas con valores similares de $\int\alpha$. El máximo de la banda localizada a la menor frecuencia se encuentra en $\sim 2001\text{ cm}^{-1}$ y la mayor de las dos ($\sim 2090\text{ cm}^{-1}$) se corresponde con el hombro que se observaba en los espectros de las muestras tratadas en plasmas de RF de alta potencia. Para ninguna de las muestras, la banda de absorción IR a $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ se detectaba tras el tratamiento RTA a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La banda de absorción a $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ con una anchura de 80 cm^{-1} es similar al encontrado en muestras implantadas con H^+ en a-Si^[7] (1985 cm^{-1} , 80 cm^{-1}) y para a-Si:H depositado^[8-12] (2000 cm^{-1} , 90 cm^{-1}), y está asociado a la formación de enlaces Si-H a partir de los enlaces no saturados de los átomos de Si existentes en la matriz de silicio amorfo. Por tanto, el H_2 actúa pasivando defectos. Se puede estimar la concentración de átomos de hidrógeno que participan en estos enlaces utilizando los factores de calibración determinados^[10,11] para la absorción en a-Si:H ($A_{2000}=7.4\cdot 10^{19}\text{ cm}^{-2}$) y el valor calculado de $\int\alpha$ en aquellos espectros en los que la absorción a $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ era dominante (tabla 4.III), obteniendo que $[\text{Si-H}]=2.5\text{-}4.8\cdot 10^{21}\text{ cm}^{-3}$, o lo que es lo mismo, una concentración de átomos de hidrógeno 5-10 at. %.

Los enlaces Si-H se eliminan tras un tratamiento térmico a $T\approx 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, ya que desaparecen del espectro IR de transmisión. El hecho de que la muestra 1 recristalice cuando se realizan tratamientos térmicos a temperaturas algo

superiores, indica que la formación de enlaces Si-H no provoca una modificación irreversible en la red del silicio amorfo.

Las muestras con $\int \alpha \geq 7 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$ a $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$, lo que implica $[\text{Si-H}] \geq 5$ at.%, muestran dos cambios principales: pequeños aumentos en la frecuencia de esta banda y aparición de un modo de alargamiento Si-H a una frecuencia mayor ($\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$). En la tabla 4.III se muestran también los valores de $\int \alpha$ correspondientes a esta segunda banda, y para el que se utilizó un factor de calibración^[10,11] de $A_{2100} = 2.1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$. Aunque las bandas de absorción IR desaparecen a tratamientos térmicos a temperaturas bajas ($T \approx 550^\circ \text{C}$), no se llega a producir completamente epitaxia en fase sólida. Por el contrario, el contenido cristalino desde las capas originales de a-Si, y tras pasar por los tratamientos térmicos, aumentaba relativamente despacio.

Por tanto, la detección de la banda de absorción a $\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$ parece coincidir con una modificación de la estructura del a-Si, la cual no se recupera a las temperaturas a las que desaparece la banda de IR.

Picos de absorción en el rango de 2100 cm^{-1} han sido referenciados en la literatura. Se ha observado un hombro similar^[7] en el espectro de silicio amorfizado por implantación a grandes dosis ($[\text{H}] > 3$ at. %) de H^+ , y un aumento de esta absorción, como resultado del calentamiento a $\sim 300^\circ \text{C}$, se atribuyó a los agregados de Si-H^[14]. Más aún, el aumento de $[\text{Si-H}]$ resulta similar al que implican los resultados aquí presentados. La banda se observa también en el espectro del a-Si:H depositado con $[\text{H}] > 10$ at. % y se ha atribuido a que los enlaces Si-H se han distribuido en la forma de grupos $(\text{SiH}_2)_n$, que daban lugar a cavidades vacías en la estructura^[10].

Bandas de absorción de IR relativamente débiles en el rango $2060\text{-}2120 \text{ cm}^{-1}$ en el espectro de c-Si expuesto al plasma de hidrógeno, han resultado ser modos de alargamiento Si-H, y participan en casi toda la acumulación de

hidrógeno cerca de la superficie^[15]. Estos modos se atribuyeron a la aparición de defectos estructurales previamente observada en forma de *platelets*^[16]. En un examen de estos defectos se postuló que podían asignarse a agregados de Si-H y se sugirió que su nucleación y crecimiento podía conducir a la formación de huecos^[17]. En la figura 4.6 se muestra una imagen tomada por microscopía de transmisión (TEM) para un sustrato (100) y exfoliado en el plano (110), y en la que se observan estos *platelets*. En la figura 4.7 puede verse una ampliación de uno de estos defectos presentes en la figura 4.6. La muestra a la que corresponden las imágenes está hidrogenada en un plasma ECR, de forma similar a la muestra 4, y tratada térmicamente a 600 °C en RTA, pero es una muestra preparada para tal efecto, sobre la que se realizó una litografía previa a introducirla en la cámara de reacción para ser expuesta al plasma de hidrógeno, consistente en tapar zonas de la implantación para que se hidrogenaran sólo partes concretas. En estas imágenes pueden verse los *platelets* orientados formando un ángulo de $\sim 55^\circ$, que es el correspondiente al que forma la superficie (111) sobre la (110). Dicha orientación es mucho mayor en la zona cercana al sustrato, que es la zona más cristalina, mientras que van perdiendo orientación al acercarse a la superficie de la muestra, más amorfa.

La absorción alrededor de 2100 cm^{-1} se atribuyó originalmente a las vibraciones Si-H₂ o Si-H₃^[17], sin embargo, el que no aparezcan los modos de balanceo (*wagging*) a ~ 840 o $\sim 890\text{ cm}^{-1}$, conduce a pensar que dicha banda no se debe a este tipo de enlace. El hecho de que la absorción IR a $\sim 2100\text{ cm}^{-1}$ coincide con una modificación estructural puede ser consistente con la asociación de dicha banda con los Si-H enlazados en las superficies internas de cavidades vacías (huecos) en la estructura. Por tanto, la exposición de a-Si a grandes flujos de hidrógeno atómico parece producir la formación de huecos en la región cercana a la superficie. El requisito de que se debe exceder la concentración umbral de Si-H ($\sim 5\text{ at. \%}$) para que se produzca esta formación de huecos, coincide con las conclusiones^[14] basadas en experimentos en a-Si puro implantado con H⁺. La formación de huecos tiene como resultado la nucleación y el crecimiento de

agregados de Si-H lo suficientemente grandes como para producir desplazamiento de los átomos de silicio.

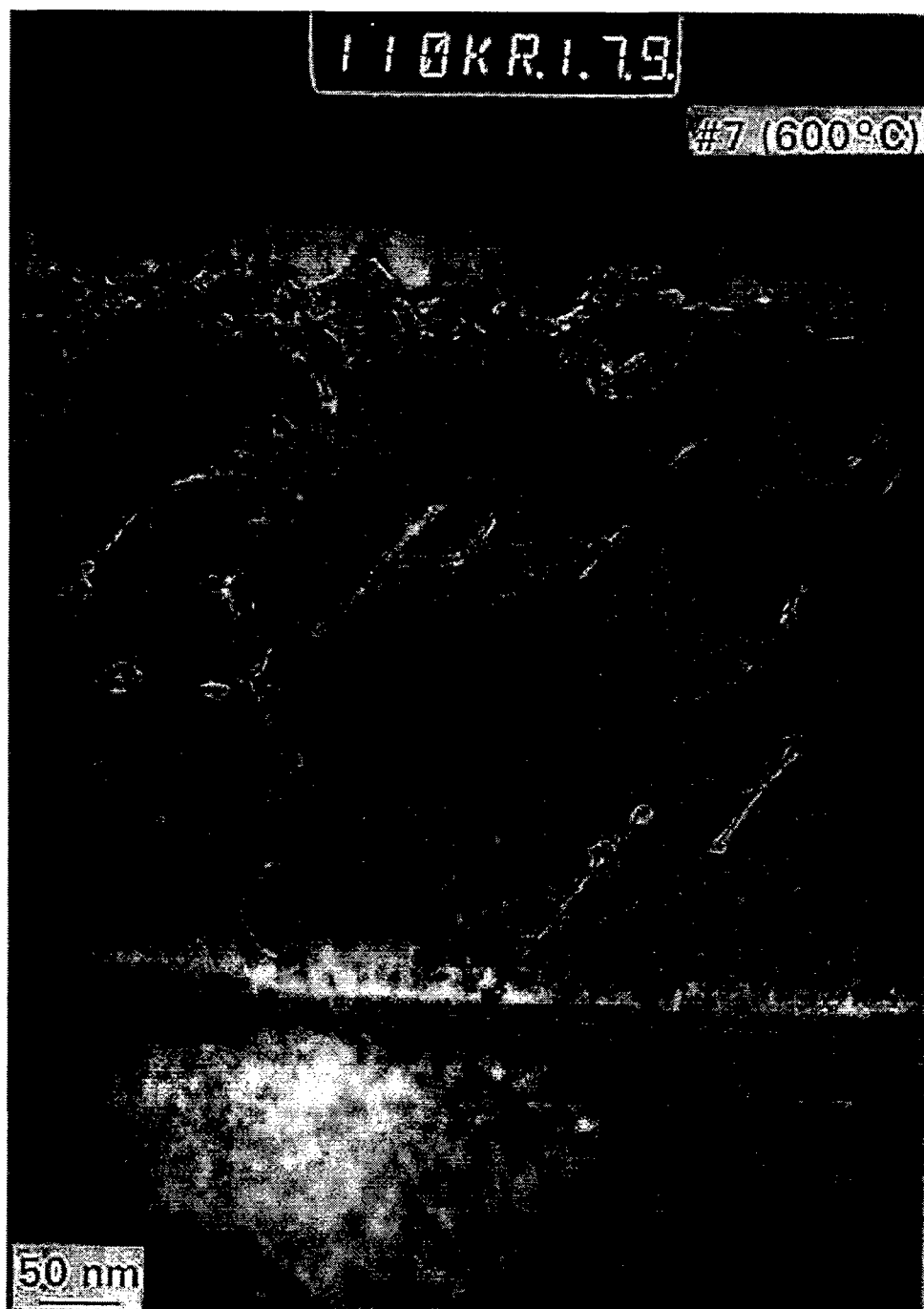


Figura 4.6.- Imagen tomada por microscopía electrónica de transmisión (TEM) sobre sustratos (100) de una muestra hidrogenada en plasma ECR y tratada térmicamente a 600 °C, y en la que se observan los defectos estructurales en forma de platelets.



Figura 4.7.- Ampliación de una zona de la imagen de la figura 4.6.

Aquí puede observarse un platelet con más detalle.

4.5.- Conclusiones

El hidrógeno atómico, en pequeñas cantidades, se disuelve en el a-Si formando enlaces Si-H y se detecta por la presencia de una banda de absorción IR a 1990 cm^{-1} . Estos enlaces Si-H se eliminan con tratamientos térmicos a temperatura $T \leq 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, y la capa amorfa recristaliza siguiendo un proceso de epitaxia en fase sólida, aunque con una velocidad de recristalización menor que la propia de una muestra sólo implantada que no ha sufrido un proceso de hidrogenación.

Una exposición a plasma de hidrógeno con $[\text{H}] > 5\text{ at. \%}$ modifica la estructura del a-Si de forma que, tras los tratamientos térmicos, aunque desaparecen los enlaces Si-H, no se produce epitaxia en fase sólida. El hidrógeno, en grandes cantidades, produce una capa dañada e irrecuperable, tanto mayor cuanto más aumenta la cantidad de hidrógeno introducido, inhibiendo la recristalización, ya que el frente cristalino avanza hasta alcanzar esa capa dañada, cercana a la superficie. La modificación estructural se asocia con la aparición de una banda a una frecuencia mayor ($\sim 2080\text{ cm}^{-1}$) que se cree que es debida a cavidades huecas.

4.6.- Bibliografía

- [1] P. Roca i Cabarrocas, N. Layadi, T. Heitz, B. Drévillon and I. Solomon, Appl. Phys. Lett. 66, 3609 (1995)
- [2] T. Akasaka and I. Shimizu, Appl. Phys. Lett. 66, 3441 (1995)
- [3] D.E. Aspnes, J.B. Theeten, J. Appl. Phys. 50, 4928 (1979)
- [4] S. Holgado, J. Martínez, J. Garrido and J. Piqueras, Appl. Phys. A 60, 325 (1995)
- [5] B.G. Bagley, D.E. Aspnes, A.C. Adams and C.J. Mogab, Appl. Phys. Lett. 38, 56 (1981)
- [6] T. Suzuki and S. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys. 32, 4900 (1993)

-
- [7] H.J. Stein and P.S. Peercy, Appl. Phys. Lett. 34, 604 (1979)
 - [8] M.H. Brodsky, M. Cardona and J.J. Cuomo, Phys. Rev. B 16, 3556 (1977)
 - [9] A.H. Mahan, D.L. Williamson, B.P. Nelson and R. S. Crandall, Phys. Rev. B 40, 12024 (1989)
 - [10] C. Manfredotti, F. Fizzotti, M. Boero, P. Pastorino, P. Polesello and E. Vittone, Phys. Rev. B 50, 18046 (1994)
 - [11] A.A. Langford, M.L. Fleet, B.P. Nelson, W.A. Lanford and N. Maley, Phys. Rev. B 45, 13367 (1992)
 - [12] S.A. McQuaid, S. Holgado, J. Garrido, J. Martínez, J. Piqueras, R.C. Newman and J.H. Tucker, J. Appl. Phys. 81 (10), 7612 (1997)
 - [13] T. Suzuki and S. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys. 32, 4900 (1993)
 - [14] S. Acco, D.L. Williamson, P.A. Stolk, F.W. Saris, M.J. van den Boogaard, W.C. Sinke, W.F. van der Weg, S. Roorda, P.C. Zalm, Phys. Rev. B 53, 4415 (1996)
 - [15] J.N. Heyman, J.W. Ager III, E.E. Haller, N.M. Johnson, J. Walker and C.M. Doland, Phys. Rev. B 45, 13 363 (1992)
 - [16] N.M. Johnson, F.A. Ponce, R.A. Street and R.J. Nemanich, Phys. Rev. B 35, 4166 (1987)
 - [17] S.B. Zhang and W.B. Jackson, Phys. Rev. B 43, 12142 (1991)

CAPÍTULO 5

Capas de silicio amorfo depositadas mediante plasma de resonancia ciclotrón de electrones

5.1.- Introducción

El conocimiento del proceso de cristalización de materiales amorfos resulta de considerable interés desde un punto de vista fundamental, y con el fin de mejorar la fabricación de dispositivos que se basan en dichos materiales.

Un buen método para obtener silicio amorfo (a-Si) es mediante técnicas de deposición en fase vapor asistidas por plasma, más concretamente un equipo de deposición por plasma de resonancia ciclotrón de electrones (ECR), debido a que la energía de los iones en un sistema de este tipo es baja, y por tanto resulta ventajoso para realizar crecimiento de a-Si a baja temperatura^[1]. Un sistema ECR-PECVD permite un gran control del bombardeo de los iones energéticos (flujo y

energía) e, indirectamente, del flujo de las especies reactivas en la superficie de crecimiento^[2].

Hay poca investigación hecha en láminas de Si depositadas a temperaturas por debajo de 550 °C, porque se pensaba que la deposición a baja temperatura era demasiado lenta como para resultar práctica^[3]. Sin embargo, la técnica ECR-PECVD elimina estos inconvenientes.

El estudio de las capas de a-Si crecidas por ECR y su evolución con distintos tratamientos térmicos es un tema interesante, ya que es bien sabido que al calentar a-Si a temperaturas por encima de 600 °C, se produce una transformación irreversible hacia el estado cristalino. El comportamiento del a-Si durante el tratamiento térmico y su cristalización, resulta de gran interés práctico porque, por una parte, la transición amorfo/cristalino es un factor a evitar en dispositivos basados en materiales amorfos (como células solares, por ejemplo) y, por otra parte, resulta importante conocer el proceso de cristalización del a-Si a la hora de preparar estructuras de silicio sobre un aislante para la industria microelectrónica^[4].

En el crecimiento de este tipo de capas, siempre que el hidrógeno se encuentra presente en el plasma, bien porque se introduce deliberadamente o bien porque forma parte de la molécula utilizada como fuente de silicio (SiH_4), el material que se deposita es, generalmente, silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H). Una consecuencia beneficiosa de la incorporación de H es la posibilidad de pasivar eléctricamente los lazos de dislocaciones que se introducen durante el crecimiento^[5]. La deposición a baja temperatura (≤ 200 °C) conduce a una estructura con baja densidad de poros. En estos materiales, las concentraciones de hidrógeno pueden alcanzar valores por encima de $[\text{H}] \sim 40$ at.%, con tendencia a disminuir al aumentar la temperatura de crecimiento. El a-Si:H depositado a temperaturas entre 200 y 300 °C tiene una estructura más compacta, aunque presenta una alta concentración de microporos^[6].

Las láminas delgadas de a-Si depositadas por técnicas PECVD están compuestas, generalmente, por nanocristales (5-50 nm) orientados aleatoriamente e inmersos en el silicio amorfo, con una fracción en volumen de nanocristales que depende de las condiciones de crecimiento^[7]. Estas láminas se obtienen normalmente por la descomposición de silano diluido en hidrógeno, a altas potencias^[8]. La dilución de hidrógeno en silano juega un papel importante en la transición de la fase amorfa a la nanocristalina^[8].

Un buen método para estudiar las propiedades ópticas del a-Si parcialmente cristalizado por tratamientos térmicos en horno, es la técnica de elipsometría espectroscópica (SE). La elipsometría espectroscópica es una excelente técnica para investigar la respuesta óptica de los sólidos y, en particular, para medir la dependencia espectral de $\epsilon(E)$, además de ser una técnica no destructiva y con sensibilidad superficial, que no sólo se utiliza para obtener las constantes ópticas de un material sustrato y de estructuras multicapa, sino también para caracterizar el espectro de las capas superficiales y los cambios estructurales que se producen en las mismas. La forma usual de describir la respuesta óptica en los estados intermedios amorfo/cristalino es suponer que la lámina se compone de una mezcla física de regiones cristalinas y amorfas, y utilizar la aproximación de medio efectivo de Bruggeman (EMA)^[9], explicada en el capítulo de sistema experimental.

5.2.- Motivación del trabajo

El objetivo que se persigue en esta parte del trabajo es el estudio de capas de silicio amorfo depositadas mediante plasma de resonancia ciclotrón de electrones (ECR). El depósito de dichas capas se realizó tanto con hidrógeno en el plasma como sin él. Se debe tener en cuenta que cuando no se introduce

expresamente también está presente en la formación de la capa, procedente de la descomposición del SiH_4 , gas utilizado como fuente de silicio en la capa de a-Si.

Se estudia, posteriormente, la transición amorfo/cristalino de las capas depositadas tras someterlas a distintos tratamientos térmicos, comparando el comportamiento de las capas en las que se ha introducido un flujo de hidrógeno con las que sólo tenían el procedente de la descomposición del silano. El estudio se realizó con la técnica no destructiva de elipsometría espectroscópica (SE), y por espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR).

5.3.- Capas depositadas de silicio amorfo

5.3.1.- Experimental

5.3.1.1.- Deposición de las capas de silicio amorfo por plasma de resonancia ciclotrón de electrones

Las capas de silicio amorfo se depositaron mediante plasma de resonancia ciclotrón de electrones, y sobre obleas de silicio cristalino tipo-P, con orientaciones de sustrato (100) y (111), con el fin de estudiar si la orientación del sustrato de partida influía en el crecimiento de la capa. Previo al depósito los sustratos se limpiaron con fluorhídrico diluido en etanol al 30%, con el fin de eliminar el óxido nativo. El plasma ECR se forma a partir de 40 sccm de SiH_4 diluido al 5% en Ar, más 100 sccm de Ar, a la potencia de 1000 W y a temperatura ambiente, esto es, sin introducir calentamiento externo adicional en la cámara de reacción. Bajo estas condiciones, la presión en la cámara fue de 2 mTorr. Se depositaron cinco muestras, para tiempos de 30, 60, 120, 240 y 480 segundos, y que, desde este momento se nombrarán de la siguiente forma:

nº de muestra	tiempo de depósito (s)
1	30
2	60
3	120
4	240
5	480

La secuencia de pasos seguida en este proceso de depósito de silicio amorfo puede verse en el apéndice B.

5.3.1.2.- Tratamientos térmicos rápidos

Las cinco muestras depositadas a los distintos tiempos se cortaron en pequeños trozos, sometiendo cada uno de ellos a distintos tratamientos térmicos isocronos (30 s), para las temperaturas de 700, 800, 900, 1000 y 1100 °C, con el equipo de tratamientos térmicos RTA XM de Addax. Los tratamientos se realizaron en ambiente de nitrógeno. Las rampas de temperatura hasta alcanzar la fijada se establecieron en 5 segundos.

5.3.1.3.- Estudio de las muestras depositadas por elipsometría espectroscópica

Con la técnica no destructiva de elipsometría espectroscópica se siguió la evolución de la constante dieléctrica compleja así como los cambios que se van produciendo en la estructura de las capas, tanto de las muestras recién depositadas como tras ser sometidas a los diferentes tratamientos térmicos.

A partir del software del elipsómetro se calculó el espesor de la capa amorfa. La estructura que se utiliza para ajustar los resultados experimentales a los simulados fue, una vez más, *aire / óxido nativo / capa / sustrato de c-Si*, con la particularidad de que la capa está formada por una mezcla de a-Si, c-Si y void (porosidad en la capa), indicando que la estructura es microcristalina. Además, para las muestras recién depositadas, y que no se han sometido a tratamientos térmicos, es necesario utilizar un ajuste con dos capas mezcla de silicio microcristalino, con distintos porcentajes de los componentes en ambas capas.

5.3.1.4.- Caracterización de las muestras depositadas por espectroscopía de infrarrojos

Sobre las cinco muestras recién depositadas se realizaron medidas por espectroscopía de infrarrojos en modo de transmisión. Como sustratos se utilizaron

obleas de silicio (100) con alta resistividad y bajo contenido en O_2 , con el fin de disminuir la absorción del sustrato por portadores libres y por vibraciones Si-O_y (1070 y 1100 cm^{-1}).

Se siguió por espectroscopía de infrarrojos la evolución de las capas depositadas tras los distintos tratamientos térmicos a los que fueron sometidas.

5.3.2.- Resultados y discusión

5.3.2.1.- Estudio de las capas depositadas antes y después de someterlas a tratamientos térmicos rápidos

En la fig. 5.1 puede verse tanto la parte real (ϵ_r) como la imaginaria (ϵ_i) de la constante dieléctrica para dos de las muestras, la 1 y la 4, recién depositadas sobre sustratos (100) y tras ser sometidas a los tratamientos térmicos de 800 y 1100 °C. Se han elegido estas dos muestras por ser representativas del trabajo realizado: la 1 es la que menos tiempo ha estado expuesta al plasma, y la 4 una de las que más, para poder, así, comparar el efecto del tiempo en el crecimiento. Así mismo, sólo se muestran los espectros de las muestras depositadas sobre sustratos (100), por resultar idénticos a los de las capas depositadas sobre sustratos (111).

Como ya se explicó en el apartado de experimental, a partir de las medidas de elipsometría, y utilizando el software que acompaña al elipsómetro, fue necesario utilizar dos capas de distinta composición de a-Si, c-Si y void para ajustar los espectros experimentales. Los void, como ya se explicó anteriormente, indican una falta de compactación en la capa, mientras que la fracción de c-Si indica la formación de microcristales que se forman en la capa amorfa. Como ya se indicó, el hidrógeno siempre está presente en el plasma, ya que éste se forma a partir de SiH_4 , induciendo a la formación de pequeños cristales en la estructura amorfa. Las muestras, con tratamiento térmico, sólo necesitan una capa para su ajuste, y no dos como las recién depositadas, con mezcla de los tres componentes. Los resultados, para las muestras (100), como ya se ha comentado, son idénticos a

los obtenidos para las muestras depositadas sobre orientación (111), por eso, a partir de ahora, se hablará indistintamente de ellas.

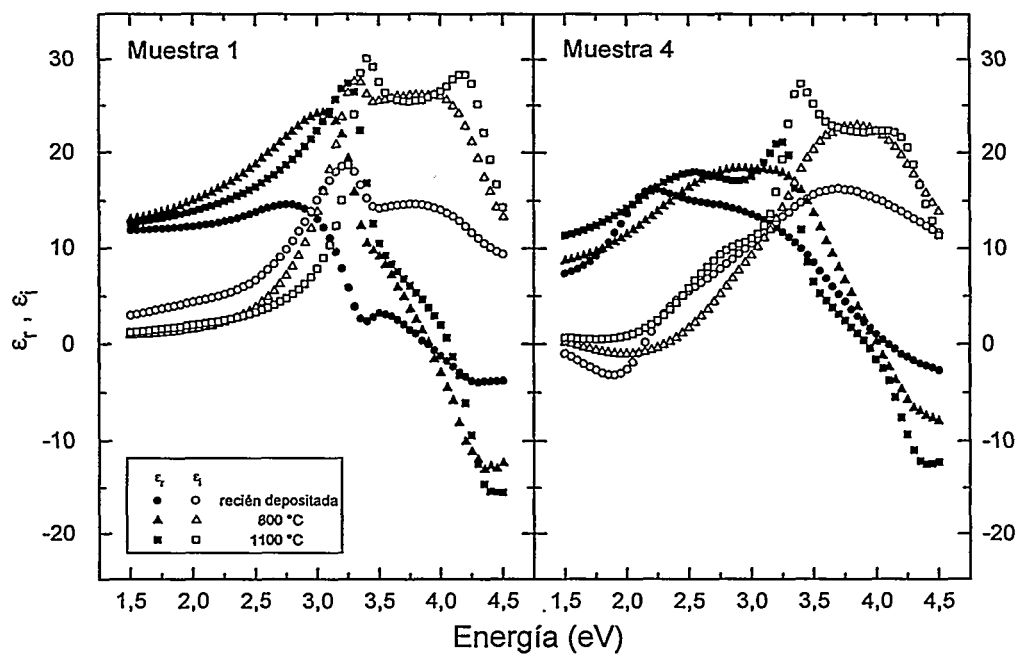


Figura 5.1.- Parte real (ϵ_r) e imaginaria (ϵ_i) de la constante dieléctrica para dos de las muestras, la 1 y la 4, recién depositadas sobre sustratos (100) y tras ser sometidas a los tratamientos térmicos de 800 y 1100 °C.

La bondad de los ajustes puede verse en la figura 5.2, donde se presentan los correspondientes a la muestra 4, tanto recién depositada, como a la temperatura de 1100 °C.

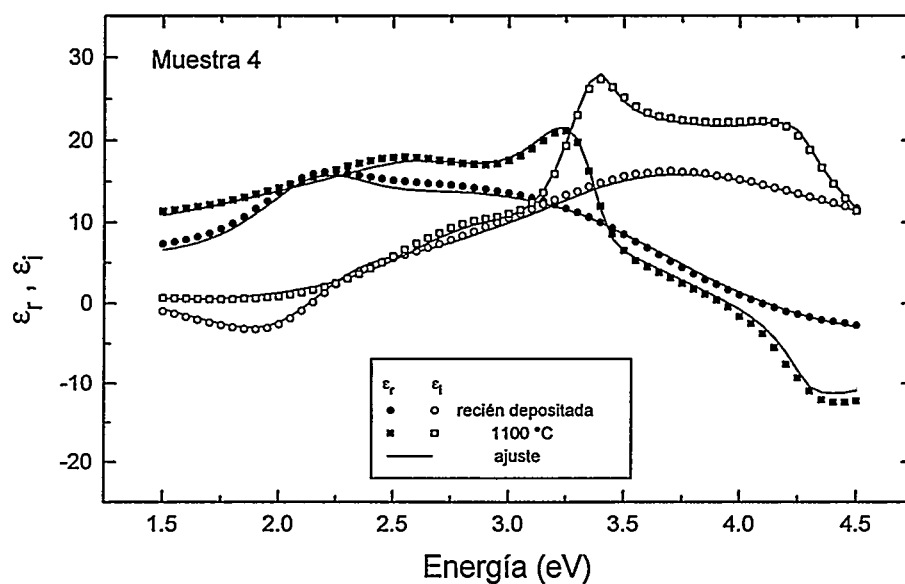


Figura 5.2.- Ajustes para la muestra 4 recién depositada y tras someterla al tratamiento de 1100 °C.

En la tabla 5.I se muestran los ajustes obtenidos para todas las muestras, con las fracciones de volumen de sus componentes, y los espesores estimados, tanto para las recién depositadas como para aquellas que han sufrido tratamientos térmicos.

Puede verse en la tabla 5.I, como ya se ha dicho, que en las muestras recién depositadas es necesario utilizar dos capas con distintas fracciones de a-Si, c-Si y void. La primera, más cercana al sustrato, tiene un espesor equivalente para todas las muestras, al igual que ocurre con los porcentajes de sus componentes, indicando que en todos los casos la deposición comienza a realizarse de la misma forma, y a partir de un espesor de ~ 330 Å el crecimiento es menos cristalino (capa 2), teniendo prácticamente sólo componente amorfa con mezcla de void; es decir, la capa es poco compacta, presentando gran cantidad de poros, ya que el porcentaje de void se encuentra alrededor del 30%. El espesor de esta segunda capa aumenta,

como resulta lógico, a medida que aumenta el tiempo de depósito de la muestra, siendo la 1 la de menor espesor y la 5 la de mayor.

Tabla 5.I.- Ajustes por elipsometría de las capas depositadas, antes y después de someterlas a tratamientos térmicos

		Capa amorfa depositada							
		Capa 1				Capa 2			
Muestra	Temp. trat. (°C)	% a-Si	% c-Si	% void	Espesor	% a-Si	% c-Si	% void	Espesor
1	0	42	43	15	322	74	0	26	134
	700	-	-	-	-	55	44	1	80
	800	-	-	-	-	40	46	14	78
	900	-	-	-	-	10	82	8	90
	1000	-	-	-	-	7	86	7	93
	1100	-	-	-	-	-	-	-	-
2	0	42	45	13	339	66	0	34	240
	700	-	-	-	-	78	8	14	143
	800	-	-	-	-	31	45	24	138
	900	-	-	-	-	27	53	20	140
	1000	-	-	-	-	3	90	7	145
	1100	-	-	-	-	3	91	6	144
3	0	42	45	13	339	60	9	31	510
	700	-	-	-	-	79	3	18	321
	800	-	-	-	-	54	24	26	338
	900	-	-	-	-	39	37	24	339
	1000	-	-	-	-	23	64	13	325
	1100	-	-	-	-	12	77	11	300
4	0	43	52	5	330	68	1	31	776
	700	-	-	-	-	77	5	18	642
	800	-	-	-	-	44	35	21	604
	900	-	-	-	-	36	42	22	628
	1000	-	-	-	-	32	52	16	589
	1100	-	-	-	-	23	66	11	625
5	0	44	51	5	335	69	2	29	1445
	700	-	-	-	-	75	6	19	662
	800	-	-	-	-	47	33	20	660
	900	-	-	-	-	38	40	22	658
	1000								
	1100								

Tras el primer tratamiento térmico, a 700 °C, la capa 1 desaparece totalmente, disminuyendo así mismo el espesor de la capa 2 (que queda ahora como única capa, más cercana al sustrato), indicando que se ha producido un fenómeno de cristalización, y han aumentado los porcentajes de c-Si en todas las muestras, disminuyendo los de a-Si y void.

En los posteriores tratamientos térmicos, a 800, 900, 1000 y 1100 °C, el espesor de las capas se mantiene prácticamente igual al que tenían tras el tratamiento a 700 °C, y lo que ocurre es que va aumentando el contenido cristalino de las muestras a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico. Sólo llega a recrystalizar la muestra 1, tras el último tratamiento, manteniéndose en el resto el espesor constante. Esta variación de los espesores de todas las muestras con los distintos tratamientos térmicos, se plasma en la fig. 5.3.

Hay que hacer notar que para la muestra 5, que fue la crecida durante más tiempo, cómo puede observarse en la tabla 5.I, no aparecen valores ni de espesor ni de porcentajes de los componentes para las temperaturas de 1000 y 1100 °C. Esto es debido a un levantamiento de la capa durante dichos tratamientos, posiblemente debido a tensiones mecánicas durante el tratamiento térmico.

Por tanto, sólo recrystaliza la muestra con una capa depositada más fina, que es la 1, con un espesor de partida de 456 Å. La muestra 2 llega a reducir su porcentaje de amorfo a un 3% y el de void a un 6%, pero esto resulta insuficiente para llegar a cristalizar. El contenido de a-Si es mayor, tras el último tratamiento térmico, a medida que se observan las muestras con mayor tiempo de depósito.

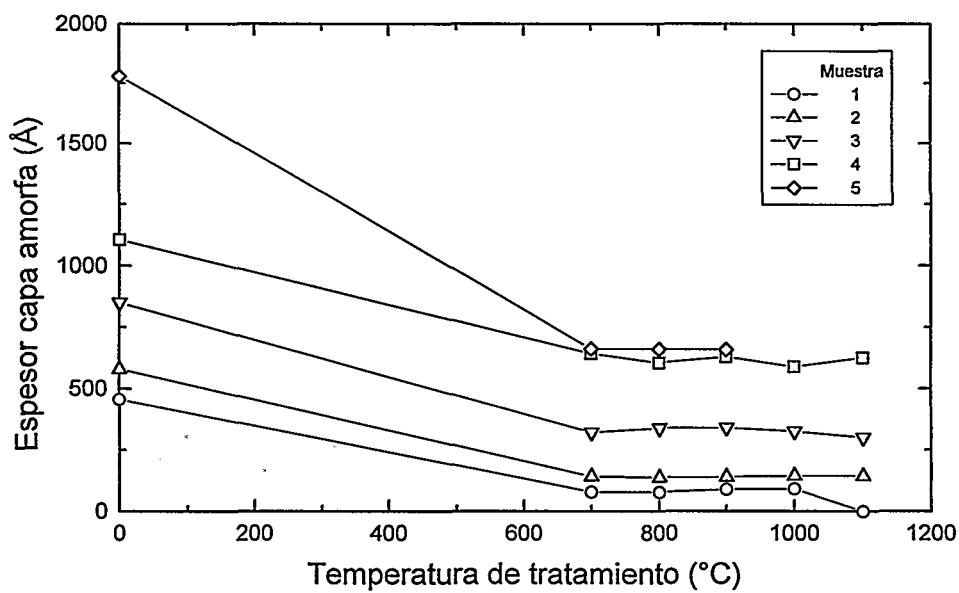


Figura 5.3.- Espesor de la capa amorfa frente a los distintos tiempos de tratamientos térmicos para las cinco muestras depositadas.

5.3.2.2.- Estudio de las capas depositadas por espectroscopía de infrarrojos (FTIR)

En la figura 5.4 se muestra el coeficiente de absorción, α , obtenido a partir de las medidas de infrarrojos en modo de transmisión realizadas sobre las muestras recién depositadas, y en las que pueden verse los modos de alargamiento (*stretching*) del Si-H, con una banda principal para $\sim 2100\text{ cm}^{-1}$ y un hombro para frecuencia menor, a $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$, que se observa en todas las muestras menos en la 1, que es la de menor tiempo de depósito, donde es posible que exista, pero de ser así se encuentra enmascarado por el modo de 2100 cm^{-1} .

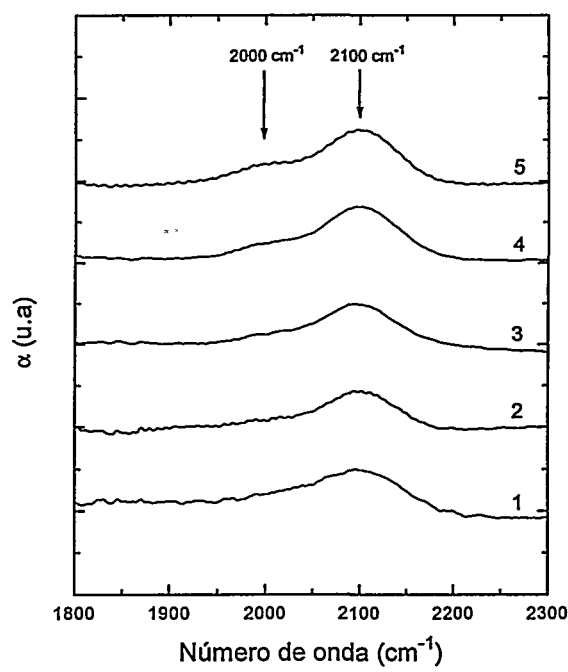


Figura 5.4.- Coeficiente de absorción calculado a partir de las medidas de IR realizadas en modo transmisión de las muestras recién depositadas, donde se observan los modos de alargamiento del Si-H, a las frecuencias de 2000 y 2100 cm^{-1}

Las posiciones exactas de las bandas, el coeficiente de absorción integrado ($\int\alpha$) y la densidad de enlaces para cada una de las muestras, puede verse en la tabla 5.II.

Tabla 5.II.- Posiciones de las bandas de los modos de alargamiento Si-H, así como el coeficiente de absorción integrado y la densidad de enlaces, para todas las muestras depositadas

Muestra	Modos de alargamiento Si-H		
	Posición banda (cm^{-1})	$\int\alpha \times 10^4 \text{ (cm}^{-2}\text{)}$	$N \times 10^{21} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$
1	2095	0.2	0.22
2	2023	1.0	0.37
	2103	3.4	3.42
3	2005	1.1	0.46
	2099	4.6	4.60
4	2003	1.5	0.56
	2101	6.2	6.15
5	2005	1.8	0.65
	2100	6.6	6.60

Los valores de $\int\alpha$ y N se han obtenido según las fórmulas mostradas en el apéndice D, y utilizando los factores de calibración^[10,11] $A_{2000}=7.4\cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ y $A_{2100}=2.1\cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$.

Tal y como se esperaba cualitativamente del análisis de la fig. 5.4, la muestra 5 es la que tiene mayor densidad de enlaces asociados en ambas bandas, indicando que es la que contiene mayor cantidad de hidrógeno embebido en la estructura amorfa.

En el capítulo anterior se postuló que la existencia de una banda a frecuencia de 2100 cm^{-1} estaba relacionada con la no recristalización, ya que la aparición de esta banda conduce a una modificación de la estructura de la capa, no recuperable. Las muestras pertenecientes a esta serie exhiben una banda a 2100 cm^{-1} , por lo que ninguna de ellas debería cristalizar. Pero la muestra 1 cristaliza, si bien es cierto que presenta un coeficiente de absorción integrado de $0.2\cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$, mientras que en el resto de las muestras de la serie, $\int\alpha > 3\cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$, y en las muestras del capítulo anterior en las que existía esta banda, $\int\alpha \geq 1.7\cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$. Esto parece indicar que la aparición de una banda a frecuencia de 2100 cm^{-1} es condición necesaria, pero no suficiente, para que no se produzca el fenómeno de cristalización, siendo de vital importancia la concentración de defectos que conduce a los cambios en la estructura. Por encima de una cierta cantidad de defectos la muestra no cristaliza, mientras que si los cambios en la estructura de la red son pequeños, puede producirse el fenómeno de cristalización. En el capítulo 4 se vio con una concentración de hidrógeno superior a 5 at.% la muestra no llegaba a recristalizar. Aquí, la muestra 1 es la única que se encuentra por debajo de ese umbral.

En la tabla 5.II se muestra la concentración de átomos de hidrógeno para las diferentes muestras bajo la suposición de que dicha concentración se distribuye uniformemente en la capa crecida. Dado que todas las muestras se realizaron en las mismas condiciones, parece una contradicción que dicha concentración aumente

con el tiempo de tratamiento. Un modelo más real sería suponer que la concentración no es constante en el espesor de la capa, sino que aumenta a medida que lo hace este. En la figura 5.5 se ha realizado una representación incremental de la concentración de hidrógeno asociada a ambas bandas, donde se ha considerado que el exceso de concentración encontrado entre dos muestras con espesores consecutivos está localizado en la zona en que se incrementa el espesor. En la fig. 5.5, para ambas bandas se observa un gran aumento inicial que indica un transitorio, tras el cual el valor de [Si-H] se mantendría más o menos constante, lo que equivaldría a decir que el crecimiento, tras el transitorio, es regular en contenido de hidrógeno.

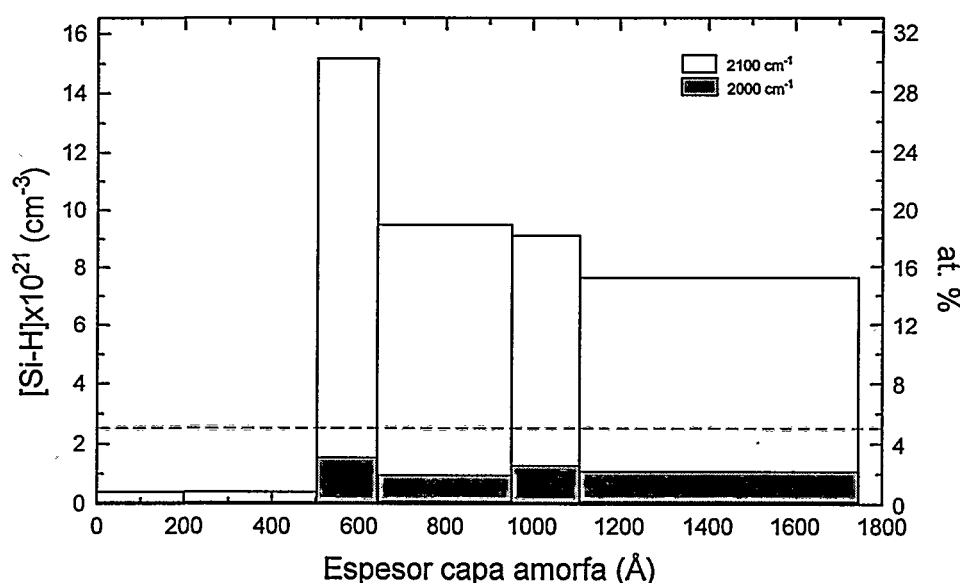


Figura 5.5.- Concentración incremental de hidrógeno en las bandas de 2000 y 2100 cm^{-1} en función del espesor de la capa. La línea discontinua indica el porcentaje de [H] crítico por encima del cual las capas no cristalizan.

La única muestra por debajo de la concentración crítica (5 at.%) sería la 1, que es la única que llega a cristalizar tras los tratamientos térmicos realizados,

mientras que en las demás, con un alto nivel de [Si-H] no llega a desaparecer la capa amorfa totalmente.

A partir de la figura 5.5 se observa que la concentración de hidrógeno en la muestra no es constante; al principio del crecimiento se introduce muy poca cantidad en la muestra, momento tras el que se produce un transitorio y la cantidad de hidrógeno aumenta, para luego mantenerse más o menos constante. Esto podría explicar la composición de las muestras recién depositadas (tabla 5.I), y que estaba constituida por una primera capa, de estructura microcristalina, y una segunda, prácticamente amorfa. La lámina comienza a depositarse con una estructura microcristalina, según el modelo de Fortmann^[12], según el cual los microcristales se orientarían siguiendo la estructura del sustrato, y el exceso de hidrógeno en esta zona se acumularía en la superficie (obsérvese el bajo contenido en voids de la capa 1, tabla 5.I). Cuando esta concentración de hidrógeno alcanza un cierto valor, se inhibe el crecimiento microcristalino, pasando a depositarse silicio amorfo con alto contenido en hidrógeno, que correspondería a la capa 2 de la tabla 5.I (el contenido de voids en esta capa aumenta casi al doble). Esta teoría estaría de acuerdo con el transitorio observado en las medidas de IR.

Tras el primer tratamiento térmico a 700 °C, la capa 1 cristaliza totalmente, ya que los cristales orientados según la dirección del sustrato ayudan a dicho proceso, deteniéndose la cristalización tras pasar el espesor de la segunda capa, en la que hay más hidrógeno y donde, tras los tratamientos térmicos, empiezan a formarse microcristales que nuclean siguiendo orientaciones aleatorias, por lo que estas capas nunca llegan a cristalizar, salvo la de la muestra 1, que es la que tiene menos hidrógeno, manteniéndose por debajo del umbral crítico, y que como se vio en el capítulo 4 es de [H]<5 at.% (véase la línea divisoria desde esta concentración trazada en la figura 5.5)

Se realizaron también medidas de espectroscopía de IR para las muestras tras sufrir los distintos tratamientos térmicos y tanto en éstas como en las recién

depositadas se observaba una banda a una frecuencia de $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$. Las bandas a 2000 y 2100 cm^{-1} se siguen observando en las muestras 4 y 5 (las de mayor tiempo de depósito) en el tratamiento a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, desapareciendo en el de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. En la fig. 5.6 se muestran los espectros de IR en su forma de coeficiente de absorción para las muestras 4 y 5 recién depositadas, y tras los tratamientos térmicos de 700 , 800 y $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nótese que para la muestra 5 no aparece el espectro de α para la mayor temperatura de tratamiento; hay que recordar que para el cálculo de esta magnitud es necesario el espesor de la capa, dato del que no se dispone debido al levantamiento de la misma por tensiones mecánicas tras los tratamientos a 1000 y $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta banda a 1000 cm^{-1} no aparece en las muestras hidrogenadas en el capítulo 4. Posiblemente esto es debido a que aquí las muestras se crecieron sobre sustratos especiales, poco absorbentes, y que no enmascaraban la existencia de dicha banda.

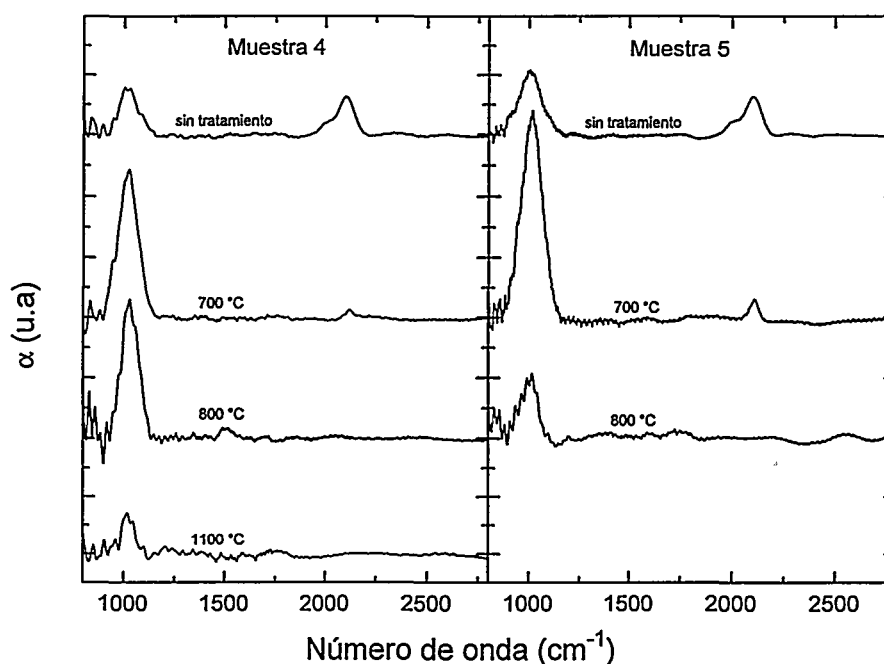


Figura 5.6.- Espectros del coeficiente de absorción, α , obtenidos a partir de las medidas de IR en modo de transmisión, para las muestras 4 y 5, recién depositadas y tras los tratamientos térmicos a 700 , 800 y $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$

Esta banda localizado a una frecuencia de $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ se observa que aumenta tras el primer tratamiento térmico, para luego disminuir. No se ha encontrado en la literatura referencia a dicha banda ni su posible relación con enlaces propios del silicio y del hidrógeno y, por tanto, no existe tampoco su factor de calibración, A_{1000} , por lo que sólo puede calcularse de él, el coeficiente de absorción integrada, $\int \alpha$, pero no la densidad de enlaces. En la fig. 5.7 se muestra, en escala logarítmica, este parámetro, $\int \alpha$, para las bandas de 1000 , 2000 y 2100 cm^{-1} frente a la temperatura de tratamiento y para las muestras 4 y 5.

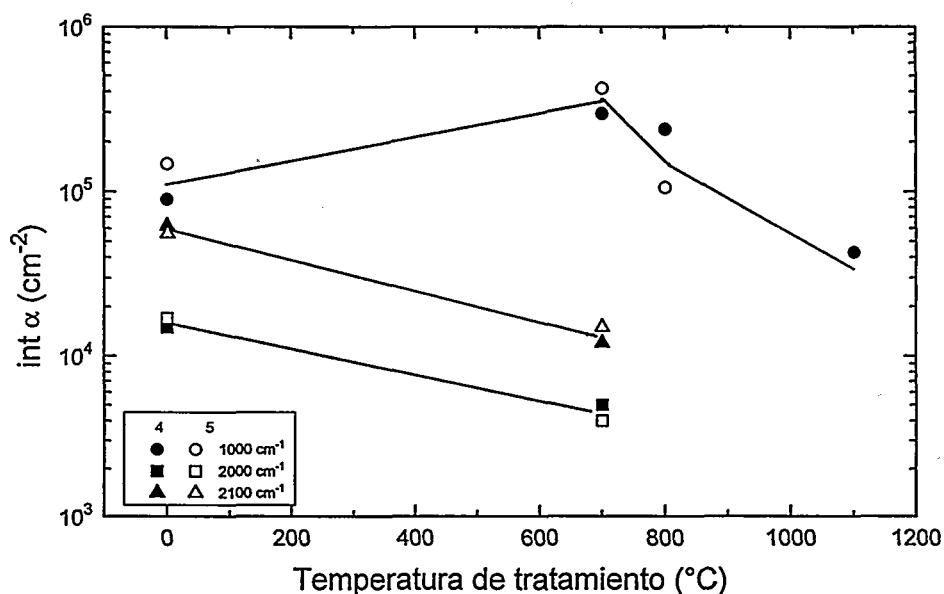


Figura 5.7.- $\int \alpha$ para las bandas a 1000 , 2000 y 2100 cm^{-1} para las muestras 4 y 5, tanto recién depositadas como después de ser sometidas a los tratamientos térmicos de 700 , 800 y 1100 °C . Las líneas continuas sólo sirven de ayuda visual.

Como puede verse en esta figura 5.7, el valor de $\int \alpha$ disminuye en las bandas a 2000 y 2100 cm^{-1} para las muestras sin tratamiento y a 700 °C que es cuando se observan dichas bandas, ya que desaparecen a 800 °C , mientras que el de 1000 cm^{-1} crece desde 0 a 700 °C , y parece crecer a expensas de las bandas de 2000 cm^{-1} y 2100 cm^{-1} , para luego disminuir.

5.4.- Capas depositadas de silicio amorfo hidrogenadas

Con el fin de estudiar de qué forma afectaba al depósito de silicio amorfo la introducción deliberada de hidrógeno en el plasma, se realizó la deposición de una de las muestras anteriores con hidrógeno. En este caso, y previo a la deposición de la capa, se procedió a realizar un tratamiento en plasma de hidrógeno. El objetivo de este tratamiento era eliminar la capa de óxido nativo de la superficie del sustrato dentro de la cámara de reacción donde se realiza la deposición. La eliminación de este óxido favorecería el proceso de crecimiento epitaxial desde el sustrato.

5.4.1.- Experimental

5.4.1.1.- Deposición de las capas de silicio amorfo hidrogenado (*a-Si:H*) por plasma de resonancia ciclotrón de electrones

Como es sabido que la introducción de hidrógeno de forma deliberada en el plasma afecta a la capa que se deposita^[13], ya que a la vez que se va depositando la capa hidrogenada, en parte se va atacando por la presencia de un alto contenido de hidrógeno, altamente reactivo, de la serie anterior se eligió la muestra 5, que es la que se depositó con el tiempo mayor, de 8 minutos. Esta capa se depositó también sobre obleas de silicio tipo-P, y con orientaciones de sustratos (100) y (111).

Previo a la introducción en la cámara de vacío de las obleas, se eliminó de estas el óxido nativo con un ataque en flurhídrico diluido en etanol al 30%. Posteriormente, y ya en el interior de la cámara, los sustratos se limpiaron *in situ* en un plasma de Ar+H₂ (100 sccm de Ar y 20 sccm de H₂) durante 3 minutos con el fin de eliminar el óxido residual que pudiese quedar.

Para el crecimiento, el plasma se forma introduciendo Ar+H₂ directamente en la zona de resonancia, mientras que el gas reactivo, SiH₄ (diluido al 5% en Ar), se introduce vía una segunda entrada de gas próxima al sustrato. El flujo de H₂ se aumenta a 120 sccm después del paso de limpieza, y se introducen 2 sccm de

silano puro. La potencia del depósito se mantiene a 1000 W de microondas, sin introducir un calentamiento adicional a los sustratos. Bajo estas condiciones, la presión en la cámara es de unos 6 mTorr. En el apéndice B puede seguirse con detalle la secuencia de pasos que forman el proceso de deposición de las capas de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H).

5.4.1.2.- Tratamientos térmicos rápidos

Tras el depósito, las obleas se cortaron en pequeños trozos con el fin de someterlos a tratamientos térmicos rápidos en el equipo convencional RTA de Addax.

Los tratamientos se realizaron en ambiente de nitrógeno para evitar la oxidación de las muestras, y de forma isocrona, 30 segundos, a las temperaturas de 700, 800, 900, 1000 y 1100°C. En todos los casos, las rampas de temperatura hasta alcanzar la deseada se fijaron en 5 segundos tanto a la subida como a la bajada.

5.4.1.3.- Estudio de las muestras depositadas por elipsometría espectroscópica

Las muestras recién depositadas en ambas orientaciones de sustrato y aquellas que se sometieron a los tratamientos térmicos isocronos, se estudiaron por elipsometría espectroscópica, midiendo la constante dieléctrica compleja en el rango de energías entre 1.5 y 4.5 eV.

En este caso, la estructura utilizada para simular las medidas experimentales fue también *aire / óxido nativo / capa / sustrato de c-Si*, donde la capa estaba formada por una mezcla de a-Si, c-Si y void, indicando que la capa era, también en este caso, microcristalina.

En este caso se presentan diferencias entre las muestras depositadas sobre sustratos (100) y (111). Mientras las primeras necesitaban para su ajuste dos capas

de diferentes porcentajes de los tres componentes, las depositadas sobre (111) se ajustaban simplemente con una capa mezcla.

(*)

5.4.2.- Resultados y discusión

5.4.2.1.- Estudio de las capas depositadas antes y después de someterlas a tratamientos térmicos rápidos.

Las medidas elipsométricas de las partes real e imaginaria de la constante dieléctrica se muestran en la figura 5.8, tanto para las capas recién depositadas como para aquellas que han sufrido tratamiento térmico para 800 y 1100 °C, y en ambas orientaciones de sustrato. Se han añadido así mismo, los ajustes obtenidos a partir de la simulación realizada con el software del elipsómetro, y que se representan en trazo continuo. Los valores de las fracciones de los componentes que forman la capa, así como los espesores, pueden verse en la tabla 5.III para la muestras sobre sustratos (100) y en la 5.IV para las depositadas sobre sustratos (111).

(*) Nota: Sobre estas muestras no se realizaron medidas de espectroscopía de IR, debido a que, como se verá más adelante, el espesor de las capas es insuficiente (~ 450 Å) para poder apreciar algún tipo de señal.

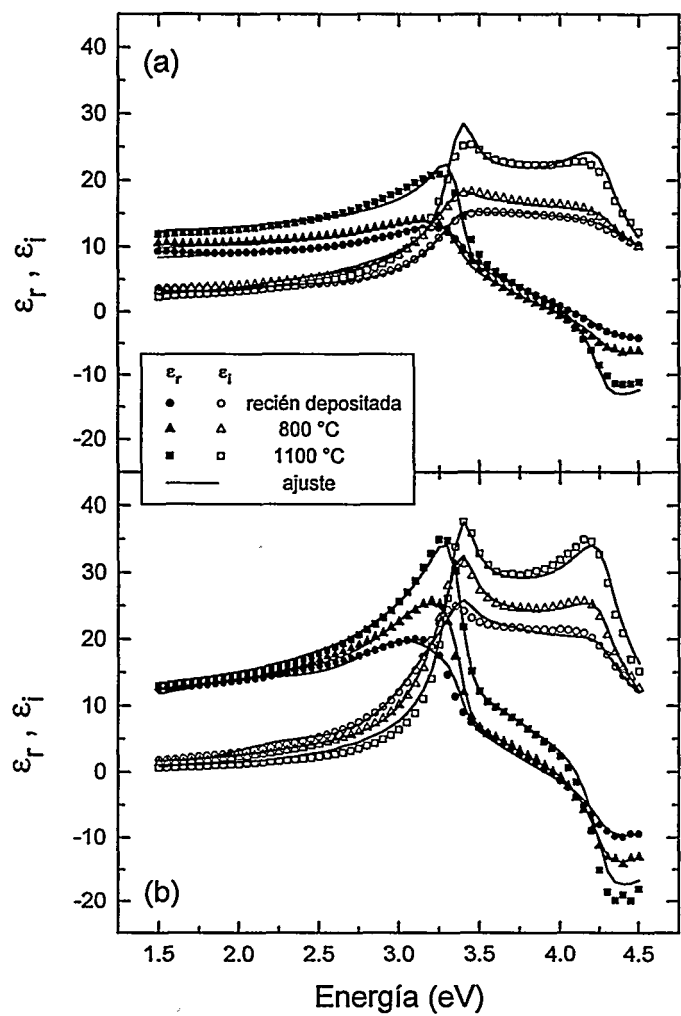


Figura 5.8.- Función dieléctrica compleja de las capas recién depositadas y de aquellas sometidas a los tratamientos RTA de 800 y 1100 °C para las orientaciones de sustratos (a) (100) y (b) (111)

Tabla 5.III.- Composiciones simuladas de las capas de a-Si :H depositadas sobre sustratos (100) tras varios tratamientos térmicos RTA.

Temperatura de tratamiento (°C)	Capa 1				Capa 2			
	% a-Si	% c-Si	% void	Espesor (Å)	% a-Si	% c-Si	% void	Espesor (Å)
0	58	16	26	200	54	15	31	210
700	45	35	20	191	53	18	29	206
800	35	50	15	193	44	31	25	210
900	14	75	11	126	35	40	25	205
1000	-	-	-	-	13	78	9	222
1100	-	-	-	-	3	85	12	161

Tabla 5.IV.- Composiciones simuladas de las capas de a-Si :H depositadas sobre sustratos (111) tras varios tratamientos térmicos RTA.

Temperatura de tratamiento (°C)	Capa 1			
	% a-Si	% c-Si	% void	Espesor (Å)
0	43	46	11	449
700	17	78	5	419
800	11	84	5	389
900	5	90	5	298
1000	-	99	1	294
1100	-	-	-	-

Como puede verse en la fig. 5.8, incluso en la muestra recién depositada, la estructura exhibida en la parte imaginaria de la constante dieléctrica de los puntos críticos E_1 (3.4 eV) y E_2 (4.2 eV) indica una estructura microcristalina, siendo un aspecto común de las capas de silicio depositadas a baja temperatura por plasma CVD que contiene H_2 ^[14-17]. A la luz de los resultados mostrados en la figura se observa una notable diferencia entre los espectros de la constante dieléctrica correspondientes a las orientaciones de sustrato (100) y (111). Ya el espectro de la muestra recién depositada en la orientación (111) exhibía una estructura más prominente cerca de los puntos críticos que el correspondiente a la orientación (100). Esta diferencia se acentúa tras los sucesivos tratamientos térmicos, y al alcanzar la temperatura de 1000°C la constante dieléctrica de las capas depositadas sobre sustratos (111) era la correspondiente a la de silicio cristalino (c-Si), no sucediendo de igual forma para las depositadas sobre sustratos (100).

Los números mostrados en las tablas III y IV corroboran estas diferencias entre las capas depositadas sobre las dos orientaciones de sustrato. Como ya se adelantó en el apartado de experimental, todas las muestras se componen de una mezcla de a-Si, c-Si y void. La fracción de volumen de a-Si da una idea de las regiones de desorden de las fronteras de grano^[17,18]. Resulta evidente que hay una componente cristalina en la microestructura debido a la aparición de las características espectrales E_1 y E_2 . Teniendo en cuenta que la función dieléctrica se

define como la polarizabilidad por unidad de volumen, la amplitud reducida del espectro de ϵ_i da una evidencia directa de que en el material hay densidad de defectos y por tanto, el efecto de los tratamientos térmicos es aumentar tanto la fracción cristalina como la densidad^[17].

Las muestras crecidas sobre sustratos (100) precisaban de la utilización de dos capas de diferente composición (mezcla de a-Si, c-Si y void) para su ajuste óptimo (fig. 5.8a), menos para las láminas que han sido tratadas térmicamente a 1000 y 1100 °C, en las que ha cristalizado la capa más cercana al sustrato, permaneciendo sólo la segunda, en la que aumentaba el porcentaje de c-Si. En este caso, y quitando los ajustes de las láminas recién depositadas, en las que las composiciones de la capa interna y externa son similares, la capa interna (capa 1) tiene mayor fracción cristalina y menor contenido de amorfo y void que la externa. Las muestras crecidas sobre sustratos (111) se ajustaban con una única capa mezcla. Para ambos conjuntos de muestras la fracción cristalina aumenta a expensas de las fracciones de amorfo y voids según aumenta la temperatura de los tratamientos térmicos RTA, y el espesor de la capa microcristalina disminuye, dando cuenta de la cristalización que se está produciendo a partir del sustrato (SPE). Pero mientras que a la temperatura de 1000°C la lámina depositada sobre sustrato (111) es completamente cristalina, en la lámina depositada sobre sustrato de orientación (100) hay que mantener la capa externa, capa 2, como ya se ha indicado, para lograr el ajuste, con una pequeña cantidad de amorfo y de voids, aun en el tratamiento realizado a mayor temperatura, de 1100°C. En cualquier caso, la temperatura requerida para que se produzca la cristalización, al igual que ocurría con las muestras que se depositaron sin introducir hidrógeno en el plasma, excede ampliamente a la necesaria para realizar epitaxia en fase sólida de capas amorfizadas por implantación iónica^[19,20,21].

Para estudiar la diferente morfología de las muestras hidrogenadas recién depositadas, así como la de los sustratos antes y después de ser expuestos a la

limpieza en plasma se realizaron medidas mediante microscopía atómica de fuerzas (AFM).

5.4.2.2.- Estudio de las capas mediante microscopía atómica de fuerzas (AFM)

La técnica de microscopía AFM permite realizar un estudio bastante preciso del relieve superficial. Un microscopio de fuerza atómica es un instrumento mecano-óptico que detecta fuerzas de nivel atómico mediante medidas ópticas del movimiento de un brazo terminado en punta (*Cantilever*) muy sensible. La punta (*Tip*) que se mueve a lo largo de la superficie suele ser un cristal piramidal de gran dureza. Con un equipo AFM es normal tener resoluciones verticales por debajo del nanometro, mientras que la resolución lateral es, usualmente, menor. El modo de trabajo típico, empleado en las medidas, es el llamado **modo de contacto**. En este modo la punta (*tip*) del brazo (*cantilever*) permanece en contacto con la superficie, trabajando en la región de interacción entre la superficie y la sonda con fuerzas repulsivas. La sonda se desplaza por la superficie y el pizoeléctrico de desplazamiento en la dirección *z* se ajusta para mantener una deflexión del cantilever constante, o lo que es lo mismo, una fuerza constante.

Se realizaron medidas AFM para los sustratos sobre los que únicamente se había realizado el ataque en flurhídrico+etanol para eliminar el óxido nativo, no apreciándose diferencias significativas. La rugosidad en ambos sustratos ((100) y (111)) estaba por debajo de 5Å. Esto descartaba la posibilidad de que la diferencia de rugosidades tras el depósito proviniera de la limpieza previa a la introducción de las muestras en la cámara del reactor.

Las morfologías típicas de los sustratos con limpieza en plasma y de las capas recién depositadas, se muestran en la figura 5.9. Puede observarse que las superficies (100) son más rugosas que las (111) tras el ataque en plasma. En la muestra con orientación (100) (fig. 5.9a) la mayor distancia que hay desde el pico

más alto a la parte más baja es de 20 Å, mientras que en la muestra con orientación (111) (fig. 5.9b) esta altura es de tan sólo 8 Å. La topografía en el plano de la lámina tiene una dimensión que, en ambos casos es de unos 1000 Å.

De forma similar, las capas depositadas sobre sustratos (100) (fig. 5.9c) son más rugosas, presentando estructuras con una anchura alrededor de 700 Å, y una altura media de 50 Å, aunque algunas alcanzan valores por encima de 70 Å. Para las capas depositadas sobre (111) (fig. 2d) las superficies son más suaves y más uniformes que las de las muestras (100). La mayoría de las estructuras tienen tamaños en torno a 400 Å con alturas medias de 20 Å, cuyos valores, en el peor de los casos, son 500 y 60 Å, respectivamente.

Queda claro en este estudio, que la diferencia en la rugosidad superficial de ambas orientaciones proviene ya de la limpieza en plasma de H₂. Es esta diferente morfología de las superficies (100) y (111) la que provoca las diferencias que se observan en la composición y estructura de las láminas de a-Si:H crecidas en cada orientación. La gran zona activa de la superficie rugosa (100) puede conducir a una gran densidad de diferentes sitios de nucleación con diferente orientación, por lo que el crecimiento se produce de una forma más desordenada. Este aumento del desorden durante el crecimiento puede explicar el aumento de porosidad y la baja cristalinidad hacia las capas externas de las láminas. Tras la limpieza en plasma, los sustratos (111) son más suaves que los (100) y la densidad de sitios de nucleación desorientados es más baja, por lo que el crecimiento tiene lugar en una forma más ordenada. Es más, debido a que el plano (111) tiene la energía superficial más baja que los otros planos, los átomos tenderán a depositarse de forma más ordenada en este plano.

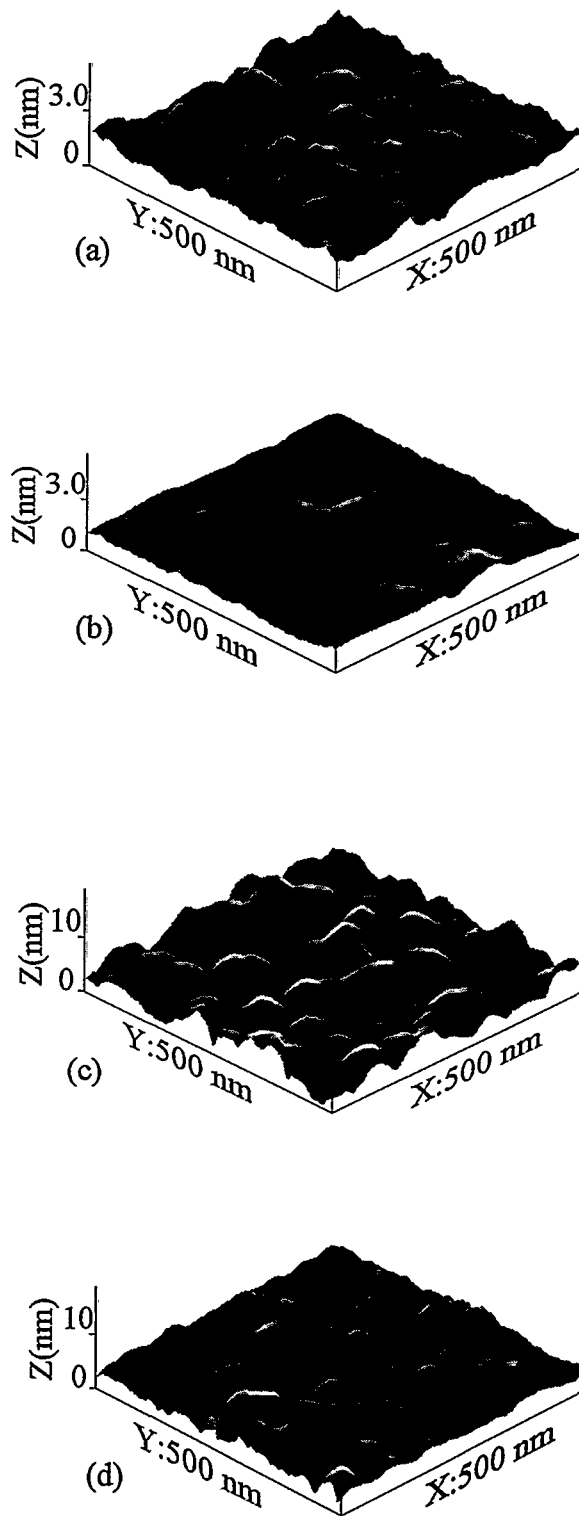


Figura 5.9.- Imágenes topográficas de AFM de 500x500 nm para:
(a) Sustrato (100) atacado por plasma, (b) Sustrato (111) atacado por plasma,
(c) Capa depositada sobre sustrato (100) y (d) Capa depositada sobre sustrato (111)

El diferente comportamiento de las orientaciones (100) y (111) durante el ataque en plasma de H_2 puede entenderse en términos de las diferentes terminaciones de los enlaces no saturados de ambas superficies libres. En la figura 5.10 se muestran los planos (100) (fig. 5.10a) y (111) (fig. 5.10b), indicando las orientaciones de los enlaces y las posibles ligaduras de los radicales quimiabsorbidos que se producen por el ataque en plasma. Durante la exposición al plasma de H_2 , la mayoría de los enlaces libres pueden saturarse con átomos de hidrógeno, dando lugar a un aumento en la difusión superficial de los posibles radicales que estén en la superficie. En los planos (100) los átomos de silicio tienen sólo dos enlaces con los átomos vecinos, mientras que los (111) tienen tres. En un plasma ECR, a unos pocos mTorr de presión, la energía de los iones es alrededor de 1 eV ^[22,23] y algunos de ellos pueden tener suficiente energía para romper el enlace Si-Si cuya energía de ligadura es de 2.4 eV ^[24]. Algunos de estos enlaces pueden romperse por los iones del plasma y los dos enlaces libres que se generan pueden saturarse rápidamente con átomos de H (ver fig. 5.10a). Este proceso puede conducir a radicales SiH_3 móviles que pueden liberarse de la superficie de Si o emigrar a otra posición más estable. Si los enlaces Si-Si en las siguientes capas se rompen también de esta forma, puede producirse una gran rugosidad superficial. Este proceso es mucho más difícil que ocurra en la superficie (111) (ver figura 5.10b) porque implicaría la ruptura simultánea de dos enlaces.

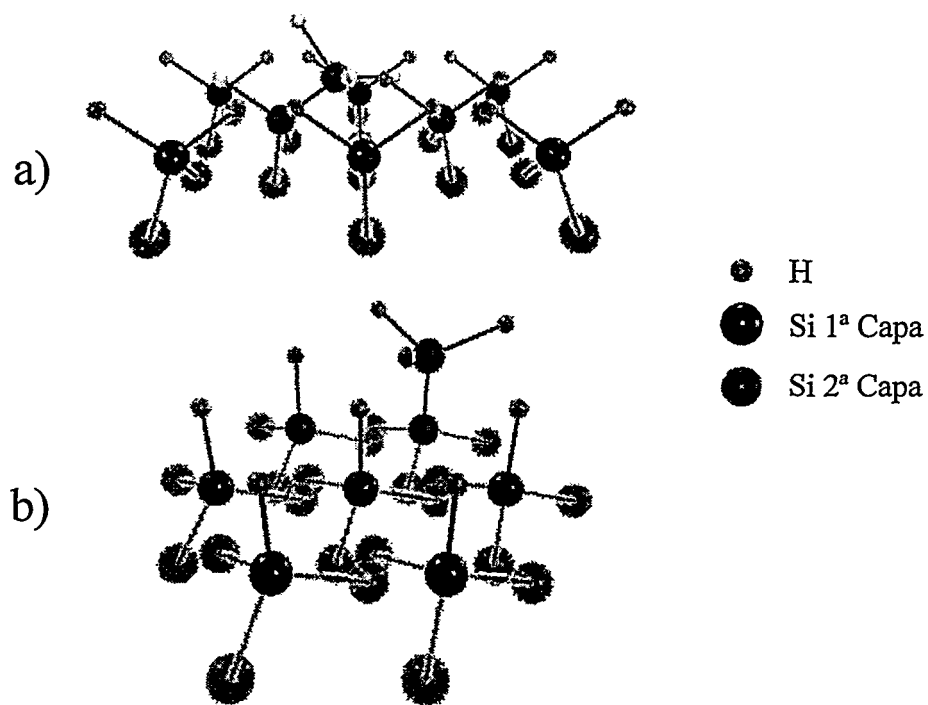


Figura 5.10.- a) Plano de Si (100), b) Plano de Si (111)

5.5.- Conclusiones

Se depositaron muestras de a-Si por ECR donde el plasma se formó a partir de SiH_4 , encontrándose que el depósito de la lámina no se realiza de la misma forma durante todo el tiempo que dura la deposición. En las primeras fases se deposita una capa microcristalina, con un alto contenido de fracción cristalina ($\sim 45\%$) y con baja concentración de hidrógeno. A partir de un espesor de $\sim 330 \text{ \AA}$ la capa empieza a depositarse de forma amorfa, esto es, sin componente cristalina, aumentándose fuertemente la concentración de hidrógeno. Las medidas de

espectroscopía de IR realizadas sobre estas láminas muestran que aparecen las bandas a ~ 2000 y 2100 cm^{-1} que se encontraron en las capas implantadas y posteriormente hidrogenadas, pero además aparece una nueva banda, a la frecuencia de 1000 cm^{-1} y de origen desconocido.

Al realizar los diferentes tratamientos térmicos sobre las capas depositadas se observa que la capa con bajo contenido en hidrógeno cristaliza totalmente siguiendo un proceso de epitaxia en fase sólida, mientras que la capa altamente hidrogenada sólo cristaliza para la muestra de menor espesor, que es la única con $[H] < 5\text{ at.}\%$. En el resto de las muestras, lo que se observa es un aumento de la cristalinidad del material, pero el proceso SPE queda inhibido. La evolución de las bandas de absorción IR tras los tratamientos es muy diferente: Al aumentar la temperatura de dichos tratamientos, desaparecen las bandas de 2000 y 2100 cm^{-1} (a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ sólo se mantienen en las dos muestras más gruesas, habiendo desaparecido a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ en todas las muestras). En cambio, la banda asociada a 1000 cm^{-1} aumenta inicialmente para luego disminuir, indicando que los hidrógenos asociados a las bandas de 2000 y 2100 cm^{-1} pasarían a formar parte de los defectos asociados a la banda de 1000 cm^{-1} .

En las muestras depositadas también en ECR pero con un plasma mezcla de silano e hidrógeno, y sobre las que previamente se realizó un proceso *in situ* de limpieza de los sustratos con plasma de hidrógeno, los resultados muestran que las capas depositadas sobre sustratos (100) son más rugosas que las depositadas sobre la orientación (111). La diferencia de rugosidad proviene de la limpieza en plasma de hidrógeno, e indica que el hecho de que sea menor en el sustrato (111) que en el (100) da lugar a la deposición de una capa microcristalina con menos defectos y mayor componente cristalina. Sólo estas capas depositadas sobre orientaciones (111) llegan a cristalizar por completo tras tratamientos térmicos a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.6.- Bibliografía

- [1] K. Fukuda, J. Murota, S. Ono, T. Matsuura, H. Uetake and T. Ohmi, Appl. Phys. Lett. 59, 2853 (1991)
- [2] W.J. Varhue, P.S. andry, J.L. Rogers, E. Adams, R. Kontra and M. Lavoie, Solid State Tech. (1996)
- [3] F. Mieno, T.S. Sukegawa, J. Iizuka, H. Miyata, H. Nomura, A. Tsukune and Y. Furumura, J. Electrochem. Soc, 141, 2166 (1994)
- [4] F. Edelman, C. Cytermann, R. Brenner, M. Eizenberg, Yu.L. Khait and R. Weil, J. Appl. Phys. 75, 7875 (1994)
- [5] W.E. Spear and P.E. LeComber, Solid State Commun. 17, 1193 (1975)
- [6] A.H. Mahan, d.L. Williamson, B.P. Nelson and R.S. Crandall, Phys. Rev. B 40, 12024 (1989)
- [7] C. Godet, N. Layadi and P. Roca i Cabarrocas, Appl. Phys. Lett. 66, 3146 (1995)
- [8] P. Roca i Cabarrocas, N. Layadi, T. Heitz, B. Drévillon and I. Solomon, Appl. Phys. Lett. 66, 3609 (1995)
- [9] T. Suzuki and S. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys., 32, 4900 (1993)
- [10] C. Manfredotti, F. Fizzotti, M. Boero, P. Pastorino, P. Polesello and E. Vittone, Phys. Rev. B 50, 18046 (1994)
- [11] A.A. Langford, M.L. Fleet, B.P. Nelson, W.A. Lanford and N. Maley, Phys. Rev. B 45, 13367 (1992)
- [12] T. Akasaka and I. Shimizu, Appl. Phys. Lett. 66, 3441 (1995)
- [13] S.A. McQuaid, S. Holgado, J. Garrido, J. Martínez, J. Piqueras, R.C. Newman and J.H. tucker, J. Appl. Phys. 81, 7612 (1997)
- [14] Y.H. Yang, M. Katiyar, G.F. Feng, N. Maley and J.R. Abelson, Appl. Phys. Lett. 65, 1769 (1994)
- [15] H. Shirai, Jpn. J. Appl. Phys., 34, 450 (1995)
- [16] T. Suzuki and S. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys., 21, 4900 (1993)
- [17] B.G. Bagley, d.E. Aspnes, A.C. Adams and C.J. Mogab, Appl. Phys. Lett. 38, 56 (1981)
- [18] K. Vedam and P.J. McMarr, Appl. Phys. Lett. 47, 339 (1985)
- [19] J.M. Poate, K.N. Tu and J.W. Mayer, *Thin Films : Interdiffusion and Reactions* (Wiley & Sons Inc. New York, 1979. Cap. 12.
- [20] S. Holgado, J. Martínez, J. Garrido, C. Morant and J. Piqueras, Appl. Phys. Lett. 69, 1873 (1996)
- [21] S. Holgado, J. Martínez, J. Garrido and J. Piqueras, Appl. Phys. A 60, 325 (1995)

- [22] A. Matsuda, J. Of Non-Cryst. Solids 59 & 60, 767 (1983)
- [23] K. Nishioka, N. Fujiwara, M. Yoneda and T. Kato, Microelectron. Eng. 9, 481 (1989)
- [24] M. Matsuoka and Ken'ichi Ono, J. Vac. Sci. Technol. A 6, 25 (1988)

CAPÍTULO 6

Conclusiones

A lo largo del presente trabajo, se han obtenido capas amorfas y microcristalinas de silicio por distintos métodos, siguiéndose en ellas un proceso de cristalización mediante tratamientos térmicos, obteniéndose los siguientes resultados:

1.- La técnica no destructiva de elipsometría espectroscópica es especialmente adecuada para estudiar el proceso de cristalización mediante tratamientos térmicos de capas amorfas de silicio, tanto las preparadas por implantación iónica sobre sustratos monocristalinos, como las crecidas por ECR-PECVD.

2.- Para muestras de Si implantadas con BF_2^+ se ha encontrado que el proceso de recristalización está térmicamente activado, con una energía de 2.8 eV, valor que concuerda con los resultados encontrados por otros autores utilizando técnicas distintas de la elipsometría espectroscópica, como TEM o reflectividad.

Cuando la dosis de implantación es muy alta ($1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) se ha observado una reducción de un orden de magnitud en la velocidad de recristalización cuando el frente atraviesa la zona donde se concentra el mayor daño de la implantación.

3.- Tratamientos en plasma de hidrógeno sobre muestras de Si implantadas con BF_2^+ y, por tanto, amorfas, han mostrado que el hidrógeno, en pequeñas cantidades, se disuelve en el a-Si, formando enlaces Si-H y detectándose por la presencia de una banda de absorción IR a $\sim 1990 \text{ cm}^{-1}$, correspondiente a un modo de alargamiento (*stretching*). Este hidrógeno se elimina con tratamientos térmicos a temperatura $T \leq 550 \text{ }^\circ\text{C}$, y la capa amorfa recristaliza siguiendo un proceso de epitaxia en fase sólida desde el sustrato similar a la de una muestra que no ha sufrido un proceso de hidrogenación.

4.- Un tratamiento en hidrógeno en mayores proporciones, de modo que $[\text{H}] \geq 5 \text{ at.}\%$, da lugar, además de la incorporación del hidrógeno en forma de enlaces Si-H, a una modificación estructural asociada a una banda de IR a $\sim 2080 \text{ cm}^{-1}$. Se cree que estas modificaciones consisten en zonas vacías en las proximidades de agregados Si-H. Aunque el hidrógeno se elimina tras un tratamiento a $T \leq 550 \text{ }^\circ\text{C}$, no se produce una recristalización total de la capa amorfa, debido a la nucleación y crecimiento de estructuras microcristalinas orientadas aleatoriamente, que inhiben el proceso de epitaxia en fase sólida desde el sustrato.

5.- Se depositaron muestras de silicio amorfo mediante plasma de resonancia ciclotrón de electrones (ECR) a partir de SiH_4 , encontrándose que en las primeras fases se deposita una capa microcristalina con alto contenido en componente cristalina ($\sim 45\%$) y con baja concentración de hidrógeno. A partir de $\sim 330 \text{ \AA}$ la capa depositada tiene una estructura amorfa, careciendo de componente cristalina (e incrementándose fuertemente la concentración de hidrógeno. En estas capas, las medidas de IR muestran además de los picos de ~ 2000 y 2100 cm^{-1}

encontrados en las capas implantadas e hidrogenadas, otro a frecuencia de 1000 cm^{-1} de origen desconocido.

6.- Los tratamientos térmicos realizados sobre las láminas anteriores muestran que la capa con bajo contenido en hidrógeno cristaliza totalmente siguiendo un proceso SPE, mientras que la capa altamente hidrogenada sólo cristaliza para la muestra de menor espesor, que es la única con $[H]<5\%$. En el resto de las muestras aumenta la cristalinidad del material, inhibiéndose el proceso SPE. La evolución de las bandas de IR es muy diferente tras los tratamientos térmicos; mientras que las de 2000 y 2100 cm^{-1} desaparecen al aumentar la temperatura de los mismos, la banda de 1000 cm^{-1} aumenta inicialmente para luego disminuir. Esto indicaría que los hidrógenos asociados a las bandas de 2000 y 2100 cm^{-1} pasarían a formar parte de los defectos asociados a la banda de 1000 cm^{-1} .

7.- En las muestras crecidas por ECR a partir de un plasma de silano e hidrógeno, y sobre las que previamente al depósito se realizó un proceso de limpieza del sustrato en plasma de hidrógeno, los resultados indican que la menor rugosidad del sustrato en la orientación (111) que en la (100) da lugar a la deposición de una capa microcristalina con menos defectos y mayor componente cristalina. Sólo estas capas son capaces de cristalizar por completo con tratamientos térmicos a 1000 °C . El proceso de cristalización se dificulta tanto por la rugosidad del sustrato como por la cantidad de hidrógeno que se introduce en la lámina.

APÉNDICE A

Simulaciones realizadas con el programa SUPREM

A.1.- El programa SUPREM

El programa SUPREM^[1] (*Stanford University Process Engineering Models*) simula el proceso de fabricación de dispositivos electrónicos realizados sobre sustratos de silicio. Esta simulación es secuencial, como ocurre en la realidad.

El programa simula los diferentes procesos sólo en profundidad, es decir, en la dirección normal a la superficie de la oblea. La resolución de las ecuaciones diferenciales unidimensionales asociadas a los diferentes procesos, se realiza utilizando el método de los elementos finitos. Para ello se genera un grid de 400 puntos distribuidos en el Si y en el SiO₂ (si es que existe), aunque el espaciado entre puntos puede ser distinto en las diferentes zonas. El número máximo de impurezas que se pueden simular de forma simultánea es de 3.

Las simulaciones se realizaron para las diferentes dosis de implantación, así como para las distintas energías. En total, siete datos, ya que de la muestra implantada con una dosis de $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ a 100 KeV no se han podido obtener valores ni de la energía de activación ni de V_o .

El siguiente programa es el correspondiente a la muestra implantada con una dosis de $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ y con una energía de 50 KeV. Hay que notar que como la implantación se ha hecho con BF_2^+ en vez de con B^+ , hay que incluir los parámetros correspondientes a este compuesto, es decir, el rango proyectado y la desviación estándar^[2].

```
TITL IMPLANTACION DE BORO, 5E15 A 50 KEV
GRID YMAX=2, DPTH=1, DYSI=0.001
COMM DEFINICION DEL SUSTRATO:
SUBS ORNT=100, ELEM=B, CONC=1.0E15
PRINT HEAD=Y
COMM DATOS DE LA IMPLANTACION:
PLOT TOTL=Y, IDIV=Y, WIND=4
STEP TYPE=IMPL, ELEM=B, DOSE=5E15, RANG=4.8E-2, STDV=2.1E-2
END
```

Una vez ejecutado el programa SUPREM, da como salida el siguiente fichero:

*** STANFORD UNIVERSITY PROCESS ENGINEERING MODELS PROGRAM ***
*** VERSION O-05 ***

1TITL IMPLANTACION
2GRID YMAX=2, DPTH=1, DYSI=0.001
3SUBS ORNT=100, ELEM=AS, CONC=1.0E15
4PRINT HEAD=Y
5COMM DATOS DE LA IMPLANTACION
6PLOT TOTL=Y, IDIV=Y, WIND=4
7STEP TYPE=IMPL, ELEM=B, DOSE=5.0E15, RANG=4.8E-2, STDV=2.1E-2
8END

IMPLANTACION
DATOS DE LA IMPLANTACION
STEP # 1

ION IMPLANT (PEARSON TYPE IV DISTRIBUTION)
IMPLANTED IMPURITY = BORON
IMPLANTED DOSE = 5.000000E+15
RANGE = 4.800000E-02
STANDARD DEVIATION = 2.100000E-02
PEAK CONCENTRATION = 9.605589E+20

SURFACE CONCENTRATION = 7.047486E+19 ATOMS/CM^3

JUNCTION DEPTH		SHEET RESISTANCE	
0.158927 MICRONS		25.4615	OHMS/SQUARE
		27090.0	OHMS/SQUARE

NET ACTIVE CONCENTRATION

OXIDE CHARGE = 0. IS 0. % OF TOTAL
SILICON CHARGE = 4.998565E+15 IS 100. % OF TOTAL
TOTAL CHARGE = 4.998565E+15 IS 2.499E+06 % OF INITIAL
INITIAL CHARGE = 2.000000E+11

CHEMICAL CONCENTRATION OF ARSENIC

OXIDE CHARGE = 0. IS 0. % OF TOTAL
SILICON CHARGE = 2.000000E+11 IS 100. % OF TOTAL
TOTAL CHARGE = 2.000000E+11 IS 100. % OF INITIAL
INITIAL CHARGE = 2.000000E+11

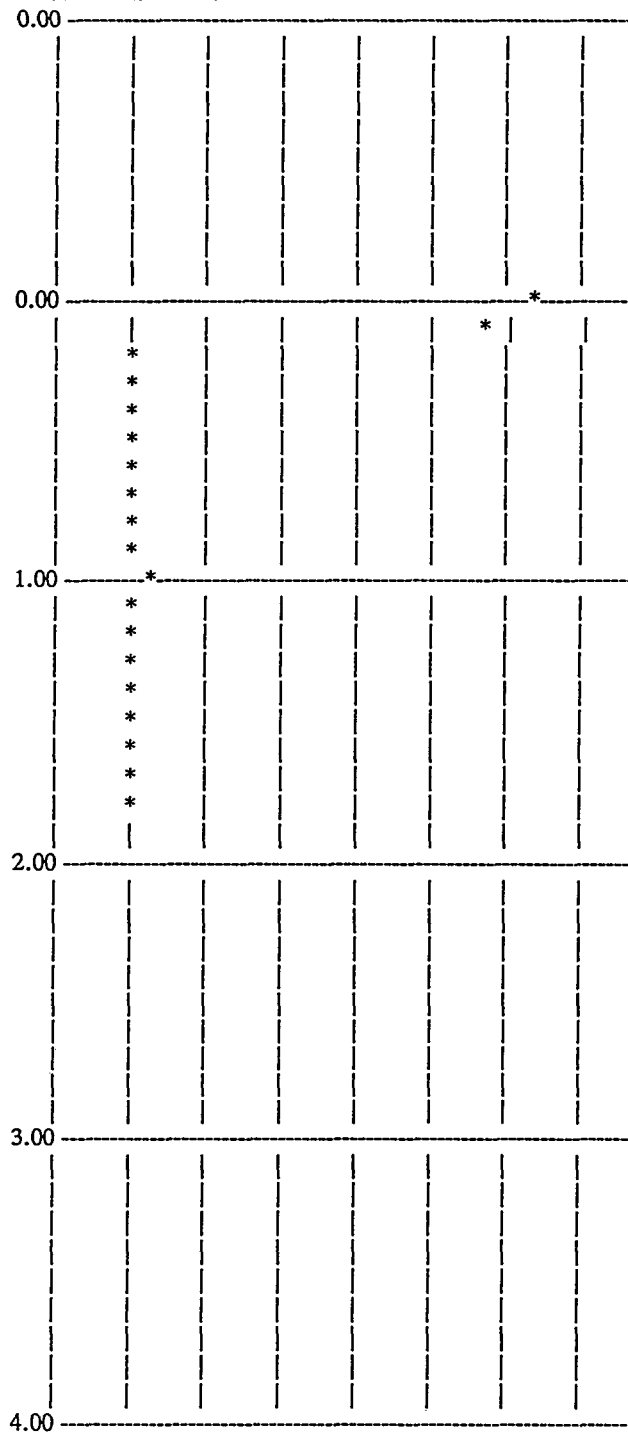
CHEMICAL CONCENTRATION OF BORON

OXIDE CHARGE = 0. IS 0. % OF TOTAL
SILICON CHARGE = 4.998397E+15 IS 100. % OF TOTAL
TOTAL CHARGE = 4.998397E+15 IS 0. % OF INITIAL
INITIAL CHARGE = 0.

DATOS DE LA IMPLANTACION

!

(cm): 14 15 16 17 18 19 20 21



IMPLANTACION

DATOS DE LA IMPLANTACION

STEP = 1 TIME = 0.0 MINUTES.

!

DEPTH ! CONCENTRATION (LOG ATOMS/CC)
(UM) !

```

IMPLANTACION
DATOS DE LA IMPLANTACION
STEP = 1   TIME =  0.0 MINUTES.

```

SUPREM END.□

A.2.- Bibliografía

[1] J. Martínez Rodríguez, "Simulación de procesos". Apuntes del curso de Doctorado: Tecnología, caracterización y diseño de circuitos integrados, perteneciente al programa del Dpto. de Ingeniería Informática de la ETSI de la Universidad Autónoma de Madrid.

[2] J. Tiren, B.G. Siensson, J. Electrochem. Soc. 138, 571 (1991)

APÉNDICE B

Procesos utilizados en el reactor PlasmaQuest 357

El reactor experimental ECR PlasmaQuest 357 se encuentra totalmente automatizado. El control de los procesos se realiza mediante un ordenador PC incorporado en el equipo. Funciona con un software propio, PQ9101N (1991), que se ejecuta bajo el sistema operativo MS-DOS.

El programa permite el manejo del equipo de manera casi manual en un modo llamado “*diagnóstico*”, en el que es posible la manipulación directa de cualquier parámetro: apertura de válvulas, flujos de los diferentes gases, tiempos..., sin controles de seguridad. Este modo de funcionamiento no es aconsejable debido a la posibilidad de cometer errores y también porque los procesos realizados no tienen tantas garantías de reproducibilidad.

El modo de funcionamiento más interesante es el modo *proceso*, con el que se pueden ejecutar una serie de pasos definidos previamente, y que garantizan

la realización del proceso de manera sistemática. En este apéndice se van a describir los pasos que componen los distintos procesos que se han ejecutado en el ECR durante la realización del presente trabajo: Hidrogenación, crecimiento de a-Si y crecimiento de a-Si:H.

La figura B.1 muestra la pantalla inicial que presenta el programa en el momento en que se va a iniciar un proceso. En ella se puede ver que tanto la cámara principal como la de precarga se encuentran en alto vacío, indicado en la columna *Drivers* por los campos *MC Hivac* y *LL Hivac*. Los medidores de vacío indican presiones inferiores a 10^{-6} Torr para la cámara principal (MC), e inferior a 10^{-4} Torr para la de precarga (LL).

PLASMAQUEST		ECR Research Reactor		VERSION PLAQ.01n		(C)1991	
Functions	Settings	Readings		Drivers		Sensors	
Gas 0 O2	sccm	.0000	sccm	Loader		Loader @ Home	
Gas 1 N2	sccm	.0000	sccm	Entrance Open		Loader @ Chamber	
LIBRE	sccm	.0000	sccm	Entrance Close		Entrance Open	
libre<ch4	sccm	.0000	sccm	Pins		Entrance Closed	
	sccm	.0000	sccm	MC Roughing		MC Crossover	
Gas4 H2	sccm	.0000	sccm	MC Foreline		MC Transfer	
Gas 6 Ar	sccm	.0000	sccm	MC Hivac		MC Process	
LIBRE	sccm	.0000	sccm	Gasline Purge		MC Pump Ready	
Gas8CHF3	sccm	.0000	sccm	Cold Cathode Iso		MC Turbo Ready	
Gas 9 CH4	sccm	.0000	sccm	Baratron Isolot		Baratron Over	
Gas10SiH4	sccm	.0000	sccm	Range Select		Baratron Range	
	sccm	.0000	sccm	Zero Bypass		LL Atmosphere	
	sccm	.0000	sccm	Remote Zero		LL Crossover	
	sccm	.0000	sccm	LL Roughing		LL Transfer	
	sccm	.0000	sccm	LL Foreline		LL Turbo Ready	
	sccm	.0000	sccm	LL Hivac		Endpoint	
Pressure	mtorr	-95.61	mtorr	LL Purge			
Microwave	watts	.0000	watts	MFC Enable			
Reflected	N/A	.0000	watts				
Rf bias	volts	.0000	volts				
power	watts	.0000	watts				
		.0000					
Upper Magnet	amps	.0000	amps				
Middle Magnet	amps	.0000	amps				
Lower Magnet	amps	.0000	amps				
Bath	N/A	-1000.	°c				
Foreline	N/A	-2000.	mtorr				
Time	secs		secs	MC Baratron range: 100.0 mtorr			
Make a selection.							
						Range: < n >	
Directory:		Process:		Step:			
MAINMENU MODE						System Tolerance: 100.0 %	
1Edit 2Run 3Config 4Diag 5 6 7 8 9Sleep 10							

Figura B.1.- Pantalla inicial del programa de control

En primer lugar, se selecciona uno de los procesos disponibles y que previamente ha sido creado en un modo que se denomina de *edición*. El modo de edición permite definir secuencialmente los pasos y grabarlos en un proceso para su posterior utilización. Una vez cargado el proceso seleccionado, puede ser ejecutado. Previo a los pasos definidos, tiene lugar una secuencia necesaria para la introducción de la muestra, con los debidos controles de seguridad. Se deja de hacer vacío en la cámara de carga (*LL Hivac*) y se introduce nitrógeno (*LL Purge*) para abrir la cámara a presión atmosférica. Cuando se alcanza esta presión, se indica con el sensor *LL Atmosphere*, y el programa pide que se introduzca la muestra en el portaobleas que está sobre el brazo mecánico de introducción en la cámara de precarga, y que hecho esto se pulse la tecla *Entèr* para continuar. Una vez colocada la muestra en el portaobleas se debe hacer vacío en la cámara de precarga, empezando con las bombas previas (*Blower-Vane-rotatoria*) *LL Roughing*, hasta alcanzar el vacío definido en *LL Crossover*. Alcanzado *LL Crossover* las bombas previas pasan a hacer vacío de la salida de la bomba turbomolecular (*LL Foreline*) gracias a un *bypass*, y se abre la válvula *LL Hivac* para continuar haciendo vacío en la cámara de carga hasta alcanzar el punto de paso definido como *LL Transfer*. Alcanzado el punto de transferencia se permite abrir la válvula que comunica la cámara principal con la de precarga (*Entrance Open-Entrance Close*).

Abierta la válvula de comunicación entre ambas cámaras, se introduce el brazo mecánico (*Loader*) que lleva en su extremo el portaobleas. Los sensores *Loader @ Home* y *Loader @ Chamber* controlan que se han alcanzado las posiciones finales del recorrido del brazo. Con el brazo en la posición *Loader @ Chamber* se procede a la elevación de unos pivotes cerámicos (*Pines*) que elevan el portaobleas, dejando de estar soportado por el brazo y permitiendo la extracción de éste hacia la cámara de precarga, a la posición *Loader @ Home*. Después de una espera se bajan los *Pines* con lo que el portaobleas queda en contacto con el portasustratos. La válvula entre ambas cámaras se cierra cuando el brazo mecánico alcanza su posición inicial en la cámara de precarga.

En cuanto se ha cerrado la válvula *Entrance Closed* se recupera el vacío perdido al poner en comunicación ambas cámaras. La cámara principal se sigue evacuando mediante la bomba turbomolecular grande (*MC Hivac*), ya que el empleo de la cámara de precarga evita que el vacío no baje de 10^{-4} Torr, y no es necesaria la apertura sobre la cámara principal de la bombas previas (*MC Roughing*). Al alcanzar el vacío suficiente, calibrado por el sensor *MC Process*, se inicia el primer paso definido por el usuario del proceso cargado en el programa.

La secuencia anterior, se incluye automáticamente en todo proceso que se realice en este modo de funcionamiento. De la misma forma, al terminar el último paso del proceso definido por el usuario, se procederá a la extracción del portaobleas con una secuencia inversa de operación para el brazo mecánico y los pines. Cuando la muestra se encuentra de nuevo en la cámara de precarga, se introduce nitrógeno para alcanzar presión atmosférica y permitir la apertura de la cámara de carga. Con esto finalizaría el proceso, quedando el equipo preparado para la introducción de otra muestra. En nuestro caso, normalmente se requiere editar el proceso y cambiar alguno de los parámetros, antes de volverlo a ejecutar. Si no se desea realizar ningún proceso más, se debe dejar el equipo en un modo de espera (*Sleep*) que realiza vacío en la cámara de precarga, quedando el sistema en vacío hasta la siguiente vez que se utilice.

A continuación se muestran las figuras que representan cada uno de los procesos completos que se han utilizado en la realización de esta Tesis, tal como se definen en el modo de edición. Como se observará, se van introduciendo poco a poco los diferentes parámetros para generar el plasma, esperando un tiempo prudencial para su estabilización. La creación de cada proceso se ve facilitada por la posibilidad de copiar el paso anterior sobre el nuevo, y así mantener los parámetros que se mantienen fijos durante todo el proceso, cambiando o añadiendo sólo el nuevo parámetro que requiera.

Hay que apuntar que los valores de las lecturas de presión o temperatura no son reales. Estos valores durante el proceso varían entre 1 y 10 mTorr para la presión en la cámara de proceso (*Pressure*) y entre 70 y 90 mTorr en la salida de la bomba turbomolecular principal (*Foreline*). La temperatura se mide con termopares con sus propios controladores externos.

B.1.- Proceso para la hidrogenación de muestras implantadas

Este proceso se utilizó en el capítulo 4 para la hidrogenación de las muestras implantadas, concretamente para la que se sometió al plasma de hidrógeno durante 3 minutos (para las otras no habría más que cambiar el tiempo del paso concreto). Consta de los siguientes pasos:

Paso 1.- Introducción de un flujo de 100 sccm de Ar. La duración del paso es de 20 s, con el fin de esperar a que se establezca la lectura por el medidor de caudal másico. La actualización de la medida se realiza dos veces por segundo.

PLASMAQUEST		ECR Research Reactor		VERSION PLAQ.01n	(C)1991
Functions	Settings	Readings	Drivers	Sensors	
Gas 0 O2	.0000 sccm	.0000 sccm	Loader	Loader @ Hone	
Gas 1 N2	.0000 sccm	.0000 sccm	Entrance Open	Loader @ Chamber	
LIBRE	.0000 sccm	.0000 sccm	Entrance Close	Entrance Open	
libre@ch4	.0000 sccm	.0000 sccm	Flms	Entrance Closed	
Gas4 H2	.0000 sccm	.0000 sccm	MC Roughing	MC Crossover	
Gas 6 Ar	.0000 sccm	.0000 sccm	MC Foreline	MC Transfer	
LIBRE	.0000 sccm	.0000 sccm	MC Hivac	MC Process	
Gas8CHF3	.0000 sccm	.0000 sccm	Gasline Purge	MC Pump Ready	
Gas 9 CH4	.0000 sccm	.0000 sccm	Cold Cathode Iso	MC Turbo Ready	
Gas10SiH4	.0000 sccm	.0000 sccm	Baratron Isolait	Baratron Over	
	.0000 sccm	.0000 sccm	Range Select	Baratron Range	
	.0000 sccm	.0000 sccm	Zero Bypass	LL Atmosphere	
	.0000 sccm	.0000 sccm	Remote Zero	LL Crossover	
	.0000 sccm	.0000 sccm	LL Roughing	LL Transfer	
	.0000 sccm	.0000 sccm	LL Foreline	LL Turbo Ready	
	.0000 sccm	.0000 sccm	LL Hivac	Endpoint	
Pressure	.0000 ntorr	-95.61 ntorr	LL Purge		
Microwave	.0000 watts	.0000 watts	MFC Enable		
Reflected	N/A	.0000 watts			
Rf bias	.0000 volts	.0000 volts			
Rf power	.0000 watts	.0000 watts			
Upper Magnet	.0000 amps	.0000 amps			
Middle Magnet	.0000 amps	.0000 amps			
Lower Magnet	.0000 amps	.0000 amps			
Bath	N/A	1000. °c			
Foreline	N/A	-2000. ntorr			
Time	.20.00 secs		MC Baratron range: 100.0 ntorr		
Make a selection.					
			Range: < n >		
Directory:		Process:		*Step:	
EDIT MODE					
System Tolerance: 100.0 %					
1Save	2Revert	3Clear	4Copy	5Paste	6View
7First	8Last	9Next	10Exit		

Functions	Settings	Readings	Drivers	Sensors
Gas 8 O2	.0000 sccm	.0000 sccm	Loader	Loader 0 Home
Gas 1 CH4	.0000 sccm	.0000 sccm	Entrance Open	Loader 0 Chamber
LIBRE	.0000 sccm	.0000 sccm	Entrance Close	Entrance Open
libre(ch4	.0000 sccm	.0000 sccm	Pins	Entrance Closed
Gas4 H2	120.0 sccm	.0000 sccm	MC Roughing	MC Crossover
Gas 6 Ar	100.0 sccm	.0000 sccm	MC Foreline	MC Transfer
LIBRE	.0000 sccm	.0000 sccm	MC Hivac	MC Process
Gas8CHF3	.0000 sccm	.0000 sccm	Carline Purge	MC Pump Ready
Gas 9 CH4	.0000 sccm	.0000 sccm	Cold Cathode Iso	MC Turbo Ready
Gas10SiH4	.0000 sccm	.0000 sccm	Baratron Isolat	Baratron Over
	.0000 sccm	.0000 sccm	Range Select	Baratron Range
	.0000 sccm	.0000 sccm	Zero Bypass	LL Atmosphere
	.0000 sccm	.0000 sccm	Remote Zero	LL Crossover
	.0000 sccm	.0000 sccm	LL Roughing	LL Transfer
	.0000 sccm	.0000 sccm	LL Foreline	LL Turbo Ready
	.0000 sccm	.0000 sccm	LL Hivac	Endpoint
Pressure	.0000 ntorr	-95.61 ntorr	LL Purge	
Microwave	.0000 watts	.0000 watts	MFC Enable	
Reflected	N/A	.0000 watts		
Rf bias	.0000 volts	.0000 volts		
power	.0000 watts	.0000 watts		
Upper Magnet	.0000 amps	.0000 amps		
Middle Magnet	.0000 amps	.0000 amps		
Lower Magnet	.0000 amps	.0000 amps		
Bath	N/A	-1000. °C		
Foreline	N/A	-2000. ntorr		
Time	.0000 secs		MC Baratron range: 100.0 ntorr	
Make a selection.				
			Range: < n >	
Directory:	Process:	Step:		
EDIT MODE				
Gas 2	3	4	5	6
7	8	9	10	

Paso 2.- Introducción del flujo de 120 sccm de hidrógeno. Se mantiene este flujo, junto con el de argón durante 30 s, para estabilizar la lectura.

Functions	Settings	Readings	Drivers	Sensors
Gas 8 O2	.0000 sccm	.0000 sccm	Loader	Loader 0 Home
Gas 1 N2	.0000 sccm	.0000 sccm	Entrance Open	Loader 0 Chamber
LIBRE	.0000 sccm	.0000 sccm	Entrance Close	Entrance Open
libre(ch4	.0000 sccm	.0000 sccm	Pins	Entrance Closed
Gas4 H2	120.0 sccm	.0000 sccm	MC Roughing	MC Crossover
Gas 6 Ar	100.0 sccm	.0000 sccm	MC Foreline	MC Transfer
LIBRE	.0000 sccm	.0000 sccm	MC Hivac	MC Process
Gas8CHF3	.0000 sccm	.0000 sccm	Gasline Purge	MC Pump Ready
Gas 9 CH4	.0000 sccm	.0000 sccm	Cold Cathode Iso	MC Turbo Ready
Gas10SiH4	.0000 sccm	.0000 sccm	Baratron Isolat	Baratron Over
	.0000 sccm	.0000 sccm	Range Select	Baratron Range
	.0000 sccm	.0000 sccm	Zero Bypass	LL Atmosphere
	.0000 sccm	.0000 sccm	Remote Zero	LL Crossover
	.0000 sccm	.0000 sccm	LL Roughing	LL Transfer
	.0000 sccm	.0000 sccm	LL Foreline	LL Turbo Ready
	.0000 sccm	.0000 sccm	LL Hivac	Endpoint
Pressure	.0000 ntorr	-95.61 ntorr	LL Purge	
Microwave	.0000 watts	.0000 watts	MFC Enable	
Reflected	N/A	.0000 watts		
Rf bias	.0000 volts	.0000 volts		
power	.0000 watts	.0000 watts		
Upper Magnet	185.0 amps	.0000 amps		
Middle Magnet	60.00 amps	.0000 amps		
Lower Magnet	.0000 amps	.0000 amps		
Bath	N/A	-1000. °C		
Foreline	N/A	-2000. ntorr		
Time	10.00 secs		MC Baratron range: 100.0 ntorr	
Make a selection.				
			Range: < n >	
Directory:		Process:	Step:	
EDIT MODE			System Tolerance: 100.0 %	
1	2	3	4	5
6	7	8	9	10

Paso 3.- Programación de las intensidades en las fuentes de corriente que alimentan las bobinas de los electroimanes. Se fijan a 185 A la del electroimán superior y a 60 A la del inferior, generándose líneas de campo magnético dirigidas hacia la zona del sustrato. Con la geometría de este reactor la zona ECR, en estas condiciones, queda a unos 20 cm por encima del portasustratos.

Functions	Settings	Readings	Drivers	Sensors
Gas 8 O2	.0000 sccm	.0000 sccm	Loader	Loader 0 Home
Gas 1 N2	.0000 sccm	.0000 sccm	Entrance Open	Loader 0 Chamber
LIBRE	.0000 sccm	.0000 sccm	Entrance Close	Entrance Open
libre(ch4	.0000 sccm	.0000 sccm	Pins	Entrance Closed
Gas4 H2	.0000 sccm	.0000 sccm	MC Roughing	MC Crossover
Gas 6 Ar	120.0 sccm	.0000 sccm	MC Foreline	MC Transfer
LIBRE	.0000 sccm	.0000 sccm	MC Hivac	MC Process
Gas8CHF3	.0000 sccm	.0000 sccm	Carline Purge	MC Pump Ready
Gas 9 CH4	.0000 sccm	.0000 sccm	Cold Cathode Iso	MC Turbo Ready
Gas10SiH4	.0000 sccm	.0000 sccm	Baratron Isolat	Baratron Over
	.0000 sccm	.0000 sccm	Range Select	Baratron Range
	.0000 sccm	.0000 sccm	Zero Bypass	LL Atmosphere
	.0000 sccm	.0000 sccm	Remote Zero	LL Crossover
	.0000 sccm	.0000 sccm	LL Roughing	LL Transfer
	.0000 sccm	.0000 sccm	LL Foreline	LL Turbo Ready
	.0000 sccm	.0000 sccm	LL Hivac	Endpoint
Pressure	.0000 ntorr	-95.61 ntorr	LL Purge	
Microwave	800.0 watts	.0000 watts	MFC Enable	
Reflected	N/A	.0000 watts		
Rf bias	.0000 volts	.0000 volts		
power	.0000 watts	.0000 watts		
Upper Magnet	185.0 amps	.0000 amps		
Middle Magnet	60.00 amps	.0000 amps		
Lower Magnet	.0000 amps	.0000 amps		
Bath	N/A	-1000. °C		
Foreline	N/A	-2000. ntorr		
Time	5.000 secs		MC Baratron range: 100.0 ntorr	
Make a selection.				
			Range: < n >	
Directory:		Process:	Step:	
EDIT MODE		System Tolerance: 100.0 %		
1	2	3	4	5
6	7	8	9	10

Paso 4.- Una vez generado el campo magnético que confina el plasma, se aplica la potencia de microondas, que en este caso es de 800 W. Es en este paso donde se genera el plasma, manteniéndose durante 5 s para lograr la total estabilización del mismo.

Paso 5 (Hidrogenación).- En este paso es donde se produce la hidrogenación, manteniéndose el plasma generado durante tres minutos a la potencia de 800 W y con los flujos programados.

Functions	Settings	Readings	Drivers	Sensors
Gas 0 O2	.0000 sccm	.0000 sccm	Loader	Loader 0 Home
Gas 1 H2	.0000 sccm	.0000 sccm	Entrance Open	Loader 0 Chamber
LIBRE	.0000 sccm	.0000 sccm	Entrance Close	Entrance Open
libre(ch4	.0000 sccm	.0000 sccm	Pins	Entrance Closed
Gas4 H2	.0000 sccm	.0000 sccm	MC Roughing	MC Crossover
Gas 6 Ar	.0000 sccm	.0000 sccm	MC Foreline	MC Transfer
LIBRE	.0000 sccm	.0000 sccm	MC Hivac	MC Process
Gas8CHF3	.0000 sccm	.0000 sccm	Gasline Purge	MC Pump Ready
Gas 9 CH4	.0000 sccm	.0000 sccm	Cold Cathode Iso	MC Turbo Ready
Gas10SiH4	.0000 sccm	.0000 sccm	Baratron Isolati	Baratron Over
	.0000 sccm	.0000 sccm	Range Select	Baratron Range
	.0000 sccm	.0000 sccm	Zero Bypass	LL Atmosphere
	.0000 sccm	.0000 sccm	Remote Zero	LL Crossover
	.0000 sccm	.0000 sccm	LL Roughing	LL Transfer
	.0000 sccm	.0000 sccm	LL Foreline	LL Turbo Ready
	.0000 sccm	.0000 sccm	LL Hivac	Endpoint
Pressure	.0000 ntorr	-95.61 ntorr	LL Purge	
Microwave	.000.0 watts	.0000 watts	MFC Enable	
Reflected	N/A	.0000 watts		
Rf bias	.0000 volts	.0000 volts		
power	.0000 watts	.0000 watts		
Upper Magnet	.000.0 amps	.0000 amps		
Middle Magnet	.000.0 amps	.0000 amps		
Lower Magnet	.0000 amps	.0000 amps		
Bath	N/A	-1000. °C		
Foreline	N/A	-2000. ntorr		
Time	.100.0 secs		stop	secs
			MC Baratron range: 100.0 ntorr	
Make a selection.				
			Range: < n >	
Directory:		Process:	Step:	
EDIT MODE			System Tolerance: 100.0 %	
1	2	3	4	5
6	7	8	9	10

Paso 6.- Una vez terminado el proceso de hidrogenación, cuando se apaga la fuente de microondas y deja de formarse el plasma, se realiza una purga de N2 durante 1 minuto con el fin de arrastrar las especies que queden en la cámara tras el proceso.

PLASMAQUEST		ECR Research Reactor		VERSION PLAQ.8in		(C)1991	
Functions	Settings	Readings	Drivers	Sensors			
Gas 0 O2	.#0000 sccm	.#0000 sccm	Loader	Loader 0 Home			
Gas 1 H2	.#0000 sccm	.#0000 sccm	Entrance Open	Loader 0 Chamber			
LIBRE	.#0000 sccm	.#0000 sccm	Entrance Close	Entrance Open			
libre(ch4	.#0000 sccm	.#0000 sccm	Pins	Entrance Closed			
Gas4 H2	.#0000 sccm	.#0000 sccm	MC Roughing	MC Crossover			
Gas 6 Ar	.#0000 sccm	.#0000 sccm	MC Foreline	MC Transfer			
LIBRE	.#0000 sccm	.#0000 sccm	MC Hivac	MC Process			
Gas8CHF3	.#0000 sccm	.#0000 sccm	Gasline Purge	MC Pump Ready			
Gas 9 CH4	.#0000 sccm	.#0000 sccm	Cold Cathode Iso	MC Turbo Ready			
Gas10SiH4	.#0000 sccm	.#0000 sccm	Baratron Isolati	Baratron Over			
	.#0000 sccm	.#0000 sccm	Range Select	Baratron Range			
	.#0000 sccm	.#0000 sccm	Zero Bypass	LL Atmosphere			
	.#0000 sccm	.#0000 sccm	Remote Zero	LL Crossover			
	.#0000 sccm	.#0000 sccm	LL Roughing	LL Transfer			
	.#0000 sccm	.#0000 sccm	LL Foreline	LL Turbo Ready			
	.#0000 sccm	.#0000 sccm	LL Hivac	Endpoint			
Pressure	.#0000 ntorr	-95.61 ntorr	LL Purge				
Microwave	.#0000 watts	.#0000 watts	MFC Enable				
Reflected	N/A	.#0000 watts					
Rf bias	.#0000 volts	.#0000 volts					
power	.#0000 watts	.#0000 watts					
Upper Magnet	.#0000 amps	.#0000 amps					
Middle Magnet	.#0000 amps	.#0000 amps					
Lower Magnet	.#0000 amps	.#0000 amps					
Bath	N/A	-1000. °C					
Foreline	N/A	-2000. ntorr					
Time	.#60.00 secs		MC Baratron range: 100.0 ntorr				
Make a selection.							
			Range:				< n >
Directory:		Process:		Step:			
EDIT MODE						System Tolerance: 100.0 %	
1Save	2Revert	3Clear	4Copy	5Paste	6View	7First	8Last
						9Next	10Exit

Paso 7.- Antes de comunicar las dos cámaras, se mantiene el sistema durante un par de minutos haciendo vacío. Es una medida de precaución para evitar que pasen gases residuales a la cámara de precarga.

PLASMAQUEST		ECR Research Reactor		VERSION PLAQ.81n		(C)1991	
Functions	Settings	Readings	Drivers	Sensors			
Gas 0 O2	.00000 sccm	.00000 sccm	Loader	Loader 0 Home			
Gas 1 N2	.00000 sccm	.00000 sccm	Entrance Open	Loader 0 Chamber			
LIBRE	.00000 sccm	.00000 sccm	Entrance Close	Entrance Open			
libre(ch4	.00000 sccm	.00000 sccm	Pins	Entrance Closed			
Gas4 H2	.00000 sccm	.00000 sccm	MC Roughing	MC Crossover			
Gas 6 Ar	.00000 sccm	.00000 sccm	MC Foreline	MC Transfer			
LIBRE	.00000 sccm	.00000 sccm	MC Hivac	MC Process			
Gas8CHF3	.00000 sccm	.00000 sccm	Gasline Purge	MC Pump Ready			
Gas 9 CH4	.00000 sccm	.00000 sccm	Cold Cathode Iso	MC Turbo Ready			
Gas10SiH4	.00000 sccm	.00000 sccm	Baratron Isolati	Baratron Over			
	.00000 sccm	.00000 sccm	Range Select	Baratron Range			
	.00000 sccm	.00000 sccm	Zero Bypass	LL Atmosphere			
	.00000 sccm	.00000 sccm	Remote Zero	LL Crossover			
	.00000 sccm	.00000 sccm	LL Roughing	LL Transfer			
	.00000 sccm	.00000 sccm	LL Foreline	LL Turbo Ready			
	.00000 sccm	.00000 sccm	LL Hivac	Endpoint			
	.00000 sccm	.00000 sccm	LL Purge				
Pressure	.00000 ntorr	-95.61 ntorr	MFC Enable				
Microwave	.00000 watts	.00000 watts					
Reflected	N/A	.00000 watts					
Rf bias	.00000 volts	.00000 volts					
power	.00000 watts	.00000 watts					
Upper Magnet	.00000 amps	.00000 amps					
Middle Magnet	.00000 amps	.00000 amps					
Lower Magnet	.00000 amps	.00000 amps					
Bath	N/A	-1000. °C					
Foreline	N/A	-2000. ntorr					
Time	.120.0 secs		MC Baratron range: 100.0 ntorr				
Make a selection.							
						Range: < n >	
Directory:						Process:	
EDIT MODE						Step:	
						System Tolerance: 100.0 %	
1Save	2Revert	3Clear	4Copy	5Paste	6View	7First	8Last
						9Next	10Exit

B.2.- Proceso para el depósito de a-Si

Este proceso fue el que siguió para depositar las capas de silicio amorfo del capítulo 5. Para todas ellas, el plasma se formó a partir de 40 sccm de SiH₄ (diluido al 5% en argón) y 100 sccm de Ar. La potencia empleada fue de 1000 W, y la presión en la cámara se mantuvo en torno a los 2 mTorr.

Se depositaron muestras a diferentes tiempos: 30, 60, 120, 240 y 480 s. El proceso que se muestra aquí corresponde a la muestra depositada a 1 minuto, siendo éste el único parámetro que habría que cambiar en el paso correspondiente.

Se omiten aquí los pasos 1, 6 y 7 por resultar idénticos a los del proceso descrito anteriormente.

PLASMAQUEST					ECR Research Reactor		VERSION PLA0.81n		(C)1991	
Functions		Settings		Readings		Drivers		Sensors		
Gas 0 O2		.00000 sccm		.0000 sccm		Loader		Loader @ Home		
Gas 1 H2		.00000 sccm		.0000 sccm		Entrance Open		Loader @ Chamber		
LIBRE		.0000 sccm		.0000 sccm		Entrance Close		Entrance Open		
libre(ch4		.0000 sccm		.0000 sccm		Pin		Entrance Closed		
Gas4 H2		.00000 sccm		.0000 sccm		MC Roughing		MC Crossover		
Gas 6 Ar		.0000 sccm		.0000 sccm		MC Foreline		MC Transfer		
LIBRE		.0000 sccm		.0000 sccm		MC Hivac		MC Process		
Gas8 CHF3		.0000 sccm		.0000 sccm		Carline Purge		MC Pump Ready		
Gas 9 CH4		.0000 sccm		.0000 sccm		Cold Cathode Iso		MC Turbo Ready		
Gas10SiH4		.0000 sccm		.0000 sccm		Baratron Isolot		Baratron Over		
		.0000 sccm		.0000 sccm		Range Select		Baratron Range		
		.0000 sccm		.0000 sccm		Zero Bypass		LL Atmosphere		
		.0000 sccm		.0000 sccm		Remote Zero		LL Crossover		
		.0000 sccm		.0000 sccm		LL Roughing		LL Transfer		
		.0000 sccm		.0000 sccm		LL Foreline		LL Turbo Ready		
		.0000 sccm		.0000 sccm		LL Hivac		Endpoint		
Pressure		.0000 ntorr		.0000 ntorr		LL Purge				
Microwave		.00000 watts		.0000 watts		NFC Enable				
Reflected		N/A		.0000 watts						
Ar bias		.0000 volts		.0000 volts						
power		.0000 watts		.0000 watts						
				.0000						
Upper Magnet		.00000 anps		.0000 anps						
Middle Magnet		.00000 anps		.0000 anps						
Lower Magnet		.00000 anps		.0000 anps						
Bath		N/A		.0000 °C						
Foreline		N/A		.0000 ntorr						
Time		.00.00 secs		.00.00 secs		MC Baratron range: 100.0 ntorr				
Make a selection.										
						Range:		< n >		
Directory:			Process:			*Step:				
EDIT MODE										
System Tolerance: 100.0 %										
1Save		2Revert		3Clear		4Copy		5Paste		
6View		7First		8Last		9Next		10Exit		

Paso 2.- Se introducen los 40 sccm de SiH₄ junto con los 100 sccm de Ar que se habían introducido en el paso anterior, y se dejan flujeando 30 s para estabilizar la lectura del medidor de caudal másico

Paso 3.- Al igual que en el proceso descrito con anterioridad, se programan las intensidades en las fuentes de corriente que alimentan las bobinas de los electroimanes. Se fijan a 185 A la del electroimán superior y a 60 A la del inferior

PLASMAQUEST		ECR Research Reactor		VERSION PLAQ.81n		(C)1991	
Functions		Settings	Readings	Drivers		Sensors	
Gas 0 O2		.0000 soon	.0000 soon	Loader		Loader 0 Home	
Gas 1 H2		.0000 soon	.0000 soon	Entrance Open		Loader 0 Chamber	
LIBRE		.0000 soon	.0000 soon	Entrance Close		Entrance Open	
libre(ch4		.0000 soon	.0000 soon	Pin		Entrance Closed	
Gas4 H2		.0000 soon	.0000 soon	HC Roughing		HC Crossover	
Gas 6 Ar		100.0 soon	.0000 soon	HC Foreline		HC Transfer	
LIBRE		.0000 soon	.0000 soon	HC Hivac		HC Process	
Gas8CHF3		.0000 soon	.0000 soon	Gasline Purge		HC Pump Ready	
Gas 9 CH4		.0000 soon	.0000 soon	Cold Cathode iso		HC Turbo Ready	
Gas18SiH4		40.0 soon	.0000 soon	Baratron Isolot		Baratron Over	
		.0000 soon	.0000 soon	Range Select		Baratron Range	
		.0000 soon	.0000 soon	Zero Bypass		LL Atmosphere	
		.0000 soon	.0000 soon	Remote Zero		LL Crossover	
		.0000 soon	.0000 soon	HC Roughing		LL Transfer	
		.0000 soon	.0000 soon	LL Foreline		LL Turbo Ready	
		.0000 soon	.0000 soon	LL Hivac		Endpoint	
Pressure		0.0000 ntorr	-95.61 ntorr	LL Purge			
Microwave		1000.0 watts	0.0000 watts	MFC Enable			
Reflected		N/A	0.0000 watts				
Rf bias		0.0000 volts	0.0000 volts				
power		0.0000 watts	0.0000 watts				
Upper Magnet		185.0 amps	0.0000 amps				
Middle Magnet		60.00 amps	0.0000 amps				
Lower Magnet		0.0000 amps	0.0000 amps				
Bath		N/A	-1000. °C				
Popeline		N/A	-2000. ntorr				
Time		18.00 secs		HC Baratron range:	100.0 ntorr		
Make a selection.							
				Range: < n >			
Directory:		Process:		Step:			
EDIT MODE		System Tolerance: 100.0 %					
1Save	2Revert	3Clear	4Copy	5Paste	6View	7First	8Last
						9Next	10Exit

Paso 4.- Una vez generado el campo magnético que confina el plasma, se aplica la potencia de microondas, que en este caso es de 1000 W. En este paso se genera el plasma, manteniéndose durante 5 s para lograr la total estabilización del mismo

PLASMAQUEST		ECR Research Reactor		VERSION PLAQ.81n		(C)1991			
Functions		Settings		Readings		Drivers		Sensors	
Gas 0 O2		0.0000 soon		0.0000 soon		Loader		Loader 0 Home	
Gas 1 H2		0.0000 soon		0.0000 soon		Entrance Open		Loader 0 Chamber	
LIBRE		0.0000 soon		0.0000 soon		Entrance Close		Entrance Open	
libre(ch4		0.0000 soon		0.0000 soon		Pins		Entrance Closed	
Gas4 H2		0.0000 soon		0.0000 soon		HC Roughing		HC Crossover	
Gas 6 Ar		100.0 soon		0.0000 soon		HC Foreline		HC Transfer	
LIBRE		0.0000 soon		0.0000 soon		HC Hivac		HC Process	
Gas8CHF3		0.0000 soon		0.0000 soon		Gasline Purge		HC Pump Ready	
Gas 9 CH4		0.0000 soon		0.0000 soon		Cold Cathode Iso		HC Turbo Ready	
Gas10SiH4		40.0 soon		0.0000 soon		Baratron Isolot		Baratron Over	
		0.0000 soon		0.0000 soon		Range Select		Baratron Range	
		0.0000 soon		0.0000 soon		Zero Bypass		LL Atmosphere	
		0.0000 soon		0.0000 soon		Remote Zero		LL Crossover	
		0.0000 soon		0.0000 soon		HC Roughing		LL Transfer	
		0.0000 soon		0.0000 soon		LL Foreline		LL Turbo Ready	
		0.0000 soon		0.0000 soon		LL Hivac		Endpoint	
Pressure		0.0000 ntorr		-95.61 ntorr		LL Purge			
Microwave		1000.0 watts		0.0000 watts		MFC Enable			
Reflected		N/A		0.0000 watts					
Rf bias		0.0000 volts		0.0000 volts					
power		0.0000 watts		0.0000 watts					
Upper Magnet		185.0 amps		0.0000 amps					
Middle Magnet		60.00 amps		0.0000 amps					
Lower Magnet		0.0000 amps		0.0000 amps					
Bath		N/A		-1000. °C					
Popeline		N/A		-2000. ntorr					
Time		5.0000 secs						HC Baratron range: 100.0 ntorr	
Make a selection.									
						Range:		< n >	
Directory:		Process:		Step:					
EDIT MODE						System Tolerance: 100.0 %			
1Save		2Revert		3Clear		4Copy		5Paste	
6View		7First		8Last		9Next		10Exit	

Paso 5 (Depósito de a-Si).- En este paso es donde se produce el depósito de a-Si, manteniéndose el plasma generado durante un minuto a la potencia de 1000 W y con los flujos programados

PLASMAQUEST			ECR Research Reactor		VERSION PLAQ.81n		(C)1991	
Functions		Settings	Readings		Drivers		Sensors	
Gas 0 O2	0.0000	soon	0.0000	soon	Loader		Loader 0 Home	
Gas 1 H2	0.0000	soon	0.0000	soon	Entrance Open		Loader 0 Chamber	
LIBRE	0.0000	soon	0.0000	soon	Entrance Close		Entrance Open	
libre(ch4	0.0000	soon	0.0000	soon	Pins		Entrance Closed	
Gas4 H2	0.0000	soon	0.0000	soon	HC Roughing		HC Crossover	
Gas 6 Ar	100.0	soon	0.0000	soon	HC Foreline		HC Transfer	
LIBRE	0.0000	soon	0.0000	soon	HC Hivac		HC Process	
Gas8CHF3	0.0000	soon	0.0000	soon	Gasline Purge		HC Pump Ready	
Gas 9 CH4	0.0000	soon	0.0000	soon	Cold Cathode Iso		HC Turbo Ready	
Gas18SiH4	40.0	soon	0.0000	soon	Baratron Isolot		Baratron Over	
	0.0000	soon	0.0000	soon	Range Select		Baratron Range	
	0.0000	soon	0.0000	soon	Zero Bypass		LL Atmosphere	
	0.0000	soon	0.0000	soon	Remote Zero		LL Crossover	
	0.0000	soon	0.0000	soon	LL Roughing		LL Transfer	
	0.0000	soon	0.0000	soon	LL Foreline		LL Turbo Ready	
	0.0000	soon	0.0000	soon	LL Hivac		Endpoint	
Pressure	0.0000	ntorr	-95.61	ntorr	LL Purge			
Microwave	1000.0	watts	0.0000	watts	MFC Enable			
Reflected	N/A		0.0000	watts				
Rf bias	0.0000	volts	0.0000	volts				
power	0.0000	watts	0.0000	volts				
Upper Magnet	185.0	amps	0.0000	amps				
Middle Magnet	60.00	amps	0.0000	amps				
Lower Magnet	0.0000	amps	0.0000	amps				
Bath	N/A		-1000.0	°C				
Popeline	N/A		-2000.0	ntorr				
Time	60.00	secs		secs	MC Baratron range: 100.0 ntorr			
Make a selection.								
					Range:		< n >	
Directory:			Process:			Step:		
EDIT MODE					System Tolerance: 100.0 %			
1Save	2Revert	3Clear	4Copy	5Paste	6View	7First	8Last	9Next
10Exit								

B.3.- Proceso para el depósito de a-Si:H

Con este proceso se depositaron las capas de silicio amorfo hidrogenado del capítulo 5. En todas ellas se realizo una limpieza de los sustratos “*in situ*” en el interior de la cámara, con un plasma de Ar+H₂ (100 sccm de Ar y 20 sccm de H₂) durante 3 minutos con el fin de eliminar el óxido residual que pudiese quedar tras el ataque, antes de introducirlos en la cámara de fluorhídrico diluido en etanol al 30%.

Para el depósito de a-Si:H, el plasma se formó introduciendo Ar+H₂ directamente en la zona de resonancia, mientras que el gas reactivo, SiH₄ (diluido al 5% en Ar) se introduce vía una segunda entrada de gas próxima al sustrato. Los flujos son los siguientes: 120 sccm de H₂, 100 sccm de Ar y 40 sccm de SiH₄. La potencia del depósito se mantiene a 1000 W, siendo el tiempo 480 s. Bajo estas condiciones, la presión en la cámara es de unos 6 mTorr.

Se omite aquí también el primer paso, y los dos últimos, por ser iguales a los anteriores procesos.

PLASMAQUEST ECR Research Reactor VERSION PLAQ.81n (C)1991				
Functions	Settings	Readings	Drivers	Sensors
Gas 8 O2	0.0000 sccm	0.0000 sccm	Loader	Loader # Home
Gas 1 H2	0.0000 sccm	0.0000 sccm	Entrance Open	Loader # Chamber
LIBRE	0.0000 sccm	0.0000 sccm	Entrance Close	Entrance Open
LIBRE(ch4	0.0000 sccm	0.0000 sccm	Purge	Entrance Closed
Gas4 H2	0.0000 sccm	0.0000 sccm	HC Roughing	HC Crossover
Gas 6 Ar	0.0000 sccm	0.0000 sccm	HC Foreline	HC Transfer
LIBRE	0.0000 sccm	0.0000 sccm	HC Hivao	HC Process
GasCH3F3	0.0000 sccm	0.0000 sccm	Gasline Purge	HC Pump Ready
Gas 9 CH4	0.0000 sccm	0.0000 sccm	Cold Cathode Iso	Atmosphere Ready
Gas10SiH4	0.0000 sccm	0.0000 sccm	Baratron Isolot	Baratron Over
	0.0000 sccm	0.0000 sccm	Range Select	Baratron Range
	0.0000 sccm	0.0000 sccm	Zero Bypass	LL Atmosphere
	0.0000 sccm	0.0000 sccm	Remote Zero	LL Crossover
	0.0000 sccm	0.0000 sccm	LL Roughing	LL Transfer
	0.0000 sccm	0.0000 sccm	LL Foreline	LL Turbo Ready
	0.0000 sccm	0.0000 sccm	LL Hivao	Endpoint
Pressure	0.0000 mtorr	-55.00 mtorr	LL Purge	
Microvave	0.0000 watts	0.0000 watts	MFC Enable	
Reflected	N/A	0.0000 watts		
Rf bias	0.0000 volts	0.0000 volts		
power	0.0000 watts	0.0000 watts		
Upper Magnet	0.0000 amps	0.0000 amps		
Middle Magnet	0.0000 amps	0.0000 amps		
Lower Magnet	0.0000 amps	0.0000 amps		
Bath	N/A	-1000.00		
Foreline	N/A	-2000.00		
Time	10.00 secs		HC Baratron range: 100.0 mtorr	
Make a selection.				
			Range:	< n >
Directory:		Process:	Step:	
EDIT MODE		System Tolerance: 100.0 %		
1Save 2Revert 3Clear 4Copy 5Paste 6View 7First 8Last 9Next 10Exit				

Paso 2.- Se introducen los 20 sccm de H₂ junto con los 100 sccm de Ar que se habían introducido en el paso anterior, y se dejan flujeando 10 s para estabilizar la lectura del medidor de caudal másico

Paso 3.- Se programan aquí las intensidades en las fuentes de corriente que alimentan las bobinas de los electroimanes, a 185 A la del electroimán superior y a 60 A la del inferior

PLASMAQUEST		ECR Research Reactor		VERSION PLAQ.81n		(C)1991	
Functions		Settings	Readings	Drivers		Sensors	
Gas 0 O2	.0000 sccm	.0000 sccm	Loader	Loader 0 Home			
Gas 1 H2	.0000 sccm	.0000 sccm	Entrance Open	Loader 0 Chamber			
LIBRE	.0000 sccm	.0000 sccm	Entrance Close	Entrance Open			
libre(ch4	.0000 sccm	.0000 sccm	Pins	Entrance Closed			
Gas4 H2	.20.00 sccm	.0000 sccm	MC Roughing	MC Crossover			
Gas 6 Ar	.100.0 sccm	.0000 sccm	MC Foreline	MC Transfer			
LIBRE	.0000 sccm	.0000 sccm	MC Hivac	MC Process			
Gas8CHF3	.0000 sccm	.0000 sccm	Gasline Purge	MC Pump Ready			
Gas 9 CH4	.0000 sccm	.0000 sccm	Cold Cathode Iso	MC Turbo Ready			
Gas16SiH4	.0000 sccm	.0000 sccm	Baratron Isolat	Baratron Over			
	.0000 sccm	.0000 sccm	Range Select	Baratron Range			
	.0000 sccm	.0000 sccm	Zero Bypass	LL Atmosphere			
	.0000 sccm	.0000 sccm	Remote Zero	LL Crossover			
	.0000 sccm	.0000 sccm	LL Roughing	LL Transfer			
	.0000 sccm	.0000 sccm	LL Foreline	LL Turbo Ready			
	.0000 sccm	.0000 sccm	LL Hivac	Endpoint			
	.0000 sccm	.0000 sccm	LL Purge				
Pressure	.0000 mtorr	-35.61 mtorr	MFC Enable				
Microwave	.0000 watts	.0000 watts					
Reflected	N/A	.0000 watts					
Rf bias	.0000 volts	.0000 volts					
power	.0000 watts	.0000 watts					
Upper Magnet	.185.0 amps	.0000 amps					
Middle Magnet	.60.00 amps	.0000 amps					
Lower Magnet	.0000 amps	.0000 amps					
Bath	N/A	-1000. °C					
Foreline	N/A	-2000. mtorr					
Time	.180.00 secs		MC Baratron range: 180.0 mtorr				
Make a selection.							
				Range:		< n >	
Directory:		Process:		*Step:			
EDIT MODE						System Tolerance: 100.0 %	
1Save	2Revert	3Clear	4Copy	5Paste	6View	7First	8Last
						9Next	10Exit

Paso 4 (Limpieza del sustrato).- A la potencia de 1000 W se realiza la limpieza del sustrato con la mezcla de Ar+H2 durante tres minutos

PLASMAQUEST		ECR Research Reactor		VERSION PLAQ.81n		(C)1991			
Functions		Settings		Readings		Drivers		Sensors	
Gas 0 O2		.0000 sccm		.0000 sccm		Loader		Loader 0 Home	
Gas 1 H2		.0000 sccm		.0000 sccm		Entrance Open		Loader 0 Chamber	
LIBRE		.0000 sccm		.0000 sccm		Entrance Close		Entrance Open	
libre(ch4		.0000 sccm		.0000 sccm		Pins		Entrance Closed	
Gas4 H2		.0000 sccm		.0000 sccm		MC Roughing		MC Crossover	
Gas 6 Ar		.20.00 sccm		.0000 sccm		MC Foreline		MC Transfer	
LIBRE		.0000 sccm		.0000 sccm		MC Hivac		MC Process	
Gas8CHF3		.0000 sccm		.0000 sccm		Gasline Purge		MC Pump Ready	
Gas 9 CH4		.0000 sccm		.0000 sccm		Cold Cathode Iso		MC Turbo Ready	
Gas16SiH4		.0000 sccm		.0000 sccm		Baratron Isolat		Baratron Over	
		.0000 sccm		.0000 sccm		Range Select		Baratron Range	
		.0000 sccm		.0000 sccm		Zero Bypass		LL Atmosphere	
		.0000 sccm		.0000 sccm		Remote Zero		LL Crossover	
		.0000 sccm		.0000 sccm		LL Roughing		LL Transfer	
		.0000 sccm		.0000 sccm		LL Foreline		LL Turbo Ready	
		.0000 sccm		.0000 sccm		LL Hivac		Endpoint	
		.0000 sccm		.0000 sccm		LL Purge			
Pressure		.0000 mtorr		-35.61 mtorr		MFC Enable			
Microwave		.1000. watts		.0000 watts					
Reflected		N/A		.0000 watts					
Rf bias		.0000 volts		.0000 volts					
power		.0000 watts		.0000 watts					
Upper Magnet		.185.0 amps		.0000 amps					
Middle Magnet		.60.00 amps		.0000 amps					
Lower Magnet		.0000 amps		.0000 amps					
Bath		N/A		-1000. °C					
Foreline		N/A		-2000. mtorr					
Time		.180.00 secs				MC Baratron range: 180.0 mtorr			
Make a selection.									
						Range:		< n >	
Directory:			Process:			*Step:			
EDIT MODE						System Tolerance: 100.0 %			
1Save	2Revert	3Clear	4Copy	5Paste	6View	7First	8Last	9Next	10Exit

Paso 5.- Manteniendo el flujo de Ar, se aumenta el de H2 a 120 sccm, y se introducen 40 sccm de SiH4. En estas condiciones, se deja cinco segundos para que el plasma se estabilice.

PLASMAQUEST		ECR Research Reactor		VERSION PLAQ.81n		(C)1991	
Functions		Settings	Readings	Drivers		Sensors	
Gas 0 O2	.0000 sccm	.0000 sccm	Loader	Loader 0 Home			
Gas 1 H2	.0000 sccm	.0000 sccm	Entrance Open	Loader 0 Chamber			
LIBRE	.0000 sccm	.0000 sccm	Entrance Close	Entrance Open			
libre(ch4	.0000 sccm	.0000 sccm	Pins	Entrance Closed			
Gas4 H2	.120.0 sccm	.0000 sccm	MC Roughing	MC Crossover			
Gas 6 Ar	.100.0 sccm	.0000 sccm	MC Foreline	MC Transfer			
LIBRE	.0000 sccm	.0000 sccm	MC Hivac	MC Process			
Gas8CHF3	.0000 sccm	.0000 sccm	Gasline Purge	MC Pump Ready			
Gas 9 CH4	.40.00 sccm	.0000 sccm	Cold Cathode Iso	MC Turbo Ready			
Gas16SiH4	.0000 sccm	.0000 sccm	Baratron Isolat	Baratron Over			
	.0000 sccm	.0000 sccm	Range Select	Baratron Range			
	.0000 sccm	.0000 sccm	Zero Bypass	LL Atmosphere			
	.0000 sccm	.0000 sccm	Remote Zero	LL Crossover			
	.0000 sccm	.0000 sccm	LL Roughing	LL Transfer			
	.0000 sccm	.0000 sccm	LL Foreline	LL Turbo Ready			
	.0000 sccm	.0000 sccm	LL Hivac	Endpoint			
	.0000 sccm	.0000 sccm	LL Purge				
Pressure	.0000 mtorr	-35.61 mtorr	MFC Enable				
Microwave	.1000. watts	.0000 watts					
Reflected	N/A	.0000 watts					
Rf bias	.0000 volts	.0000 volts					
power	.0000 watts	.0000 watts					
Upper Magnet	.185.0 amps	.0000 amps					
Middle Magnet	.60.00 amps	.0000 amps					
Lower Magnet	.0000 amps	.0000 amps					
Bath	N/A	-1000. °C					
Foreline	N/A	-2000. mtorr					
Time	.5.000 secs		MC Baratron range: 180.0 mtorr				
Make a selection.							
				Range:		< n >	
Directory:		Process:		*Step:			
EDIT MODE				System Tolerance: 100.0 %			
1Save	2Revert	3Clear	4Copy	5Paste	6View	7First 8Last	9Next 10Exit

PLASMAQUEST		ECR Research Reactor		VERSION PLAQ.01n	(C)1991
Functions	Settings	Readings	Drivers	Sensors	
Gas 0 O2	.0000 scdm	.0000 scdm	Loader	Loader @ Home	
Gas 1 N2	.0000 scdm	.0000 scdm	Entrance Open	Loader @ Chamber	
LIBRE	.0000 scdm	.0000 scdm	Entrance Close	Entrance Open	
libre(ch4	.0000 scdm	.0000 scdm	Pin	Entrance Closed	
Gas4 H2	.0000 scdm	.0000 scdm	MC Roughing	MC Crossover	
Gas 6 Ar	.120.0 scdm	.0000 scdm	MC Foreline	MC Transfer	
LIBRE	.100.0 scdm	.0000 scdm	MC Riva	MC Process	
GasSCHF3	.0000 scdm	.0000 scdm	Carline Punge	MC Pump Ready	
Gas 9 CH4	.0000 scdm	.0000 scdm	Cola Cathode Iso	MC Turbo Ready	
Gas10SiH4	.40.00 scdm	.0000 scdm	Baratron Isolot	Baratron Over	
	.0000 scdm	.0000 scdm	Range Select	Baratron Range	
	.0000 scdm	.0000 scdm	Zero Bypass	LL Atmosphere	
	.0000 scdm	.0000 scdm	Remote Zero	LL Crossover	
	.0000 scdm	.0000 scdm	LL Roughing	LL Transfer	
	.0000 scdm	.0000 scdm	LL Foreline	LL Turbo Ready	
	.0000 scdm	.0000 scdm	LL Riva	Endpoint	
	.0000 scdm	.0000 scdm	LL Punge		
Pressure	.0000 mtorr	5.61 mtorr	MFC Enable		
microwave	.1000 watts	.0000 watts			
Reflected	N/A	.0000 watts			
Rf bias	.0000 volts	.0000 volts			
power	.0000 watts	.0000 watts			
		.0000			
Upper Magnet	.185.0 anps	.0000 anps			
Middle Magnet	.60.00 anps	.0000 anps			
Lower Magnet	.0000 anps	.0000 anps			
Bath	N/A	-1000. °c			
Foreline	N/A	-2000. mtorr		MC Baratron range: 100.0 mtorr	
line	.400.0 secs	.0000 secs			
Make a selection.					
			Range: < n >		
Directory:		Process:	*Step:		
EDIT MODE		System Tolerance: 100.0 %			
1Save	2Revert	3Clear	4Copy	5Paste	6View
7First	8Last	9Next	10Exit		

Paso 6 (Depósito de a-Si:H).- En las mismas condiciones, exáctamente, del paso anterior, se realiza el depósito de silicio amorfo hidrogenado, donde la duración del paso es de ocho minutos.

APÉNDICE C

Elipsometría de reflexión en estructuras aire / capa / sustrato^[1]

La elipsometría de reflexión, como se ha comentado en el capítulo 2, es una técnica basada en la medida del estado de polarización de las ondas incidentes y reflejadas por una estructura, en la que se determina la razón compleja ρ entre los coeficientes de reflexión complejos para las polarizaciones p (perpendicular al plano de incidencia) y s (paralela al plano de incidencia)

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} \quad \text{[C.1]}$$

C.1.- Reflexión en una interfase

En la reflexión entre dos medios semiinfinitos^[2] como en la figura C.1, si se representan las amplitudes complejas de las componentes del vector campo

eléctrico de las ondas transmitida y reflejada por (E_p^o, E_s^o) , (E_p^r, E_s^r) y (E_p^t, E_s^t) , en puntos inmediatamente a un lado y otro de la interfase, aplicando la continuidad a los componentes de los campos eléctricos y magnéticos a través de la interfase se obtienen los coeficientes complejos de Fresnel para reflexión, r , y para transmisión, t , para las polarizaciones p y s .

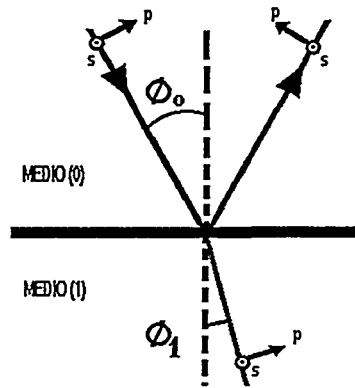


Figura C.1.- Reflexión y transmisión en una interfase plana entre dos medios semiinfinitos 0 y 1. ϕ_0 y ϕ_1 son los ángulos de incidencia y refracción respectivamente.

$$\frac{E_p^r}{E_p^o} = r_p = \frac{N_1 \cos \phi_0 - N_0 \cos \phi_1}{N_1 \cos \phi_0 + N_0 \cos \phi_1} \quad [C.2]$$

$$\frac{E_s^r}{E_s^o} = r_s = \frac{N_0 \cos \phi_0 - N_1 \cos \phi_1}{N_0 \cos \phi_0 + N_1 \cos \phi_1} \quad [C.3]$$

$$\frac{E_p^t}{E_p^o} = t_p = \frac{2 N_0 \cos \phi_0}{N_1 \cos \phi_0 + N_0 \cos \phi_1} \quad [C.4]$$

$$\frac{E_s^t}{E_s^o} = t_s = \frac{2 N_0 \cos \phi_0}{N_0 \cos \phi_0 + N_1 \cos \phi_1} \quad [C.5]$$

donde N_x es el índice de refracción complejo del medio x ($N_x = n_x - ik_x$) y ϕ_0 y ϕ_1 son los ángulos de incidencia y refracción respectivamente.

Recordando la definición

$$\rho = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad [C.6]$$

y haciendo uso de la ley de Snell

$$N_0 \sin \phi_0 = N_1 \sin \phi_1 \quad [C.7]$$

se llega a la expresión

$$\frac{N_1}{N_0} = \sin \phi_0 \left[1 + \left(\frac{1-\rho}{1+\rho} \right)^2 \tan^2 \phi_0 \right]^{\frac{1}{2}} \quad [C.8]$$

o de otra forma equivalente, pero ligeramente diferente

$$N_1 = N_0 \tan \phi_0 \left[1 - \frac{4\rho}{(1+\rho)^2} \sin^2 \phi_0 \right]^{\frac{1}{2}} \quad [C.9]$$

que indica la posibilidad de obtener el índice de refracción N_1 del medio 1 si conocemos N_0 y, por ejemplo, se fija el ángulo de incidencia ϕ_0 a un valor determinado. El valor de ρ es la medida que toma el elipsómetro, y se obtiene a partir de las medidas de los cambios sufridos en la amplitud Ψ y en la fase Δ de la luz polarizada.

C.2.- Reflexión por una estructura aire / capa / sustrato

El caso de mayor interés es el representado en la figura C.2, en el cual la luz polarizada es reflejada por un sustrato recubierto por una capa. Se supone que todos los medios son homogéneos y ópticamente isótropos. Generalmente, se puede simplificar al caso en el que el medio de incidencia sea transparente, con N_0 real.

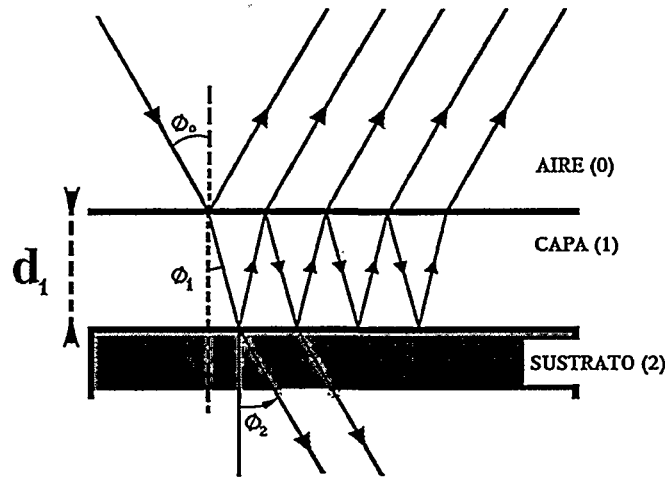


Figura C.2.- Reflexión y transmisión en una estructura aire / capa / sustrato. d_1 es el espesor de la capa, ϕ_0 es el ángulo de incidencia en el aire y ϕ_1 ϕ_2 son los ángulos de refracción en la capa y en el sustrato, respectivamente.

Como se muestra en la figura C.2, la luz incidente que se refracta en la capa, sufre múltiples reflexiones internas entre ambas intercaras de la capa. La onda que vuelve a salir al medio será la suma de infinitas contribuciones, cada una de las cuales va acumulando el efecto de la reflexión en la intercara. Por tanto, cada contribución será la amplitud compleja de la reflexión anterior, multiplicada por los coeficientes de Fresnell (C.2-C5) que dan el efecto de la reflexión actual. La onda reflejada total* queda

$$R = r_{01} + t_{01}t_{10}r_{12}e^{-i2\beta} + t_{01}t_{10}r_{10}r_{12}^2e^{-i4\beta} + t_{01}t_{10}r_{10}^2r_{12}^3e^{-i6\beta} + \dots \quad [\text{C.10}]$$

donde β es el cambio de fase que experimenta la onda reflejada múltiples veces en el interior de la capa:

* Si se desea una descripción detallada de cómo se van generando las diferentes contribuciones, puede consultarse el apéndice D. La única diferencia es que la discusión se realiza en términos de intensidad y no se tiene en cuenta β . Pero de manera equivalente se incluye un factor exponencial para considerar la absorción por la capa, que tiene el mismo comportamiento matemático.

$$\beta = 2\pi \left(\frac{d_1}{\lambda} \right) (N_1 \cos \phi_1) \quad [C.11]$$

Sumando la serie infinita, se obtiene

$$R = r_{01} + \frac{t_{01}t_{10}r_{12} e^{-i2\beta}}{1 - r_{10}r_{12} e^{-i2\beta}} = \frac{r_{01} + r_{12} e^{-i2\beta}}{1 + r_{10}r_{12} e^{-i2\beta}} \quad [C.12]$$

La ecuación [C.12] se puede aplicar tanto para la componente paralela como para la perpendicular sin más que añadir los subíndices p y s respectivamente, manteniendo la misma β .

Con todo lo anterior se encuentra una nueva expresión equivalente para ρ

$$\tan \psi e^{i\Delta} = \rho = \frac{r_{01p} + r_{12p} e^{-i2\beta}}{1 + r_{10p}r_{12p} e^{-i2\beta}} \times \frac{1 + r_{01s}r_{12s} e^{-i2\beta}}{r_{01s} + r_{12s} e^{-i2\beta}} \quad [C.13]$$

donde los coeficientes de reflexión de Fresnel aire-capa (r_{01p} , r_{01s}) y capa-sustrato (r_{12p} , r_{12s}) se obtienen sustituyendo adecuadamente los subíndices en las ecuaciones [C.2-C4], y el cambio de fase producido por el espesor de la capa β esta dado por la ecuación [C.11].

De esta forma se relacionan los ángulos elipsométricos medidos Ψ y Δ con las propiedades de la estructura: N_0 , N_1 , N_2 , d , λ , ϕ_0 .

$$\tan \psi e^{i\Delta} = \rho(N_0, N_1, N_2, d, \phi_0, \lambda) \quad [C.14]$$

donde ρ viene definida por la parte derecha de la ecuación [C.13]. La ecuación [C.14] puede dividirse en dos partes, real e imaginaria:

$$\psi = \tan^{-1} \left| \rho(N_0, N_1, N_2, d_1, \phi_0, \lambda) \right| \quad [\text{C.15}]$$

$$\Delta = \arg \left[\rho(N_0, N_1, N_2, d_1, \phi_0, \lambda) \right] \quad [\text{C.16}]$$

donde $|\rho|$ y $\arg(\rho)$ son el valor absoluto y el argumento (ángulo) de la función compleja ρ , respectivamente.

Aunque la función ρ pueda parecer sencilla, a partir de la ecuación [C.13], resulta en realidad bastante complicada y requiere el uso de programas de ordenador para su manejo. Nótese que ρ es, en general, explícitamente dependiente de nueve argumentos reales: las partes real e imaginaria de los índices de refracción N_0 , N_1 y N_2 , espesor de la capa d , ángulo de incidencia ϕ_0 y longitud de onda λ .

C.3.- Bibliografía

[1] F.J. Gómez Arribas. Tesis Doctoral “Estudio de aleaciones silicio-carbono depositadas mediante técnicas asistidas por plasma de resonancia ciclotrón de electrones”. Dpto. de Física aplicada, Universidad Autónoma de Madrid (Octubre 1996)

[2] R.M. Azzam and N.M. Bashara, “Ellipsometry and Polarized Light”. Ed. North Holland. Amsterdam (1984)

APÉNDICE D

Relaciones de transmisión y reflexión para espectroscopía de IR^[1]

La espectroscopía de infrarrojos de transmisión ha sido ampliamente utilizada para obtener información cuantitativa sobre la concentración de enlaces de hidrógeno en capas hidrogenadas de a-Si. Para simplificar la conversión de los espectros de transmisión a absorción, los métodos más comúnmente usados son los sugeridos por Brodsky, Cardona y Cuomo^[2] (BCC) y Connel y Lewis^[3] (CL), considerando múltiples reflexiones incoherentes sobre la capa.

D.1.- Reflexión y transmisión de un haz de luz

En este apéndice se mantiene la nomenclatura del anterior, y así N_i , el índice de refracción complejo del medio i , es igual a $n_i - ik_i$ y el coeficiente de extinción k_i está relacionado con el coeficiente de extinción α_i vía $\alpha_i = 4\pi k_i / \lambda$. También se van a emplear los coeficientes de reflexión y transmisión de Fresnel

entre interfases, ya definidos en [C.2-C5], pero en este caso se supone un ángulo de incidencia de 90° , resultando

$$t_{ij} = \frac{2N_i}{N_i + N_j} \quad [\text{D.1}]$$

$$r_{ij} = \frac{N_i - N_j}{N_i + N_j} \quad [\text{D.2}]$$

y, como en este caso se dan relaciones entre intensidades, los factores que se emplean son

$$R_{ij} = |r_{ij}|^2 \quad [\text{D.3}]$$

$$T_{ij} = \frac{n_j}{n_i} |t_{ij}|^2 \quad [\text{D.4}]$$

La figura D.1 muestra la estructura formada por una capa absorbente sobre un sustrato no absorbente, sobre la que incide luz en forma casi normal. En el esquema se han exagerado los ángulos de incidencia para una mayor claridad. Con esta estructura, el valor de cada intensidad después de sufrir múltiples reflexiones, se obtiene multiplicando por el factor R_{ij} , que va afectando en cada reflexión en las distintas interfases, sin olvidar los factores de transmitancia, T_{ij} , entre las superficies cuando entra y, finalmente, entre las interfases por donde sale.

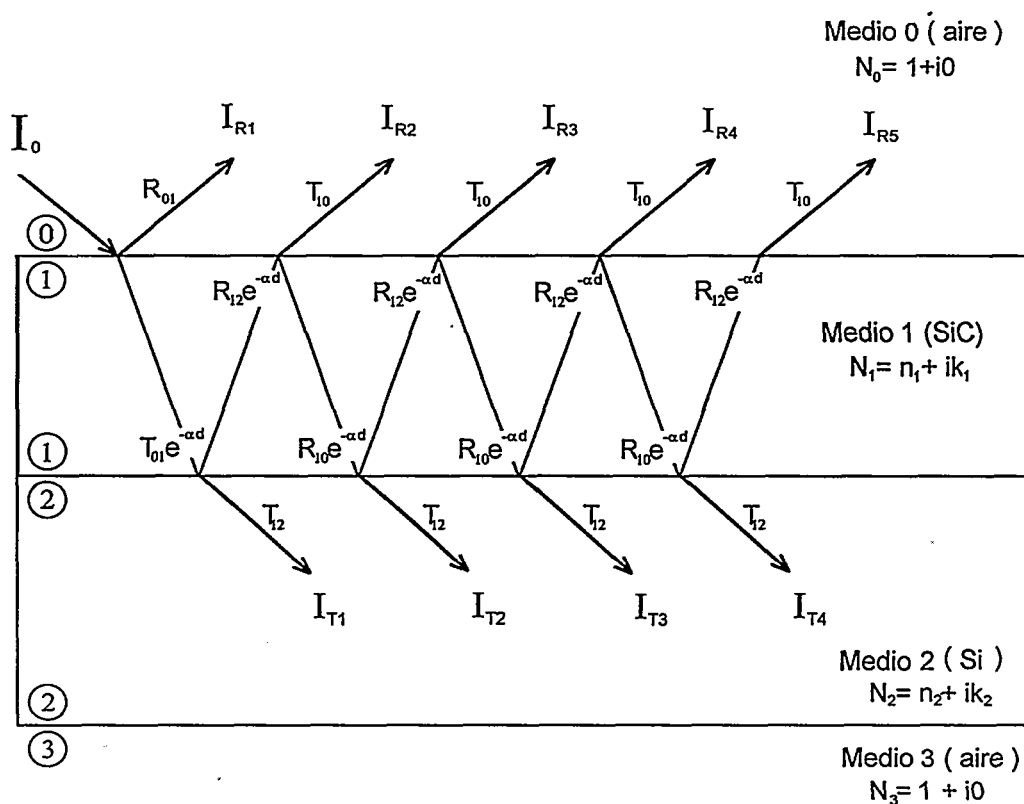


Figura D.1.- Esquema de reflexión y transmisión de un haz de luz en una capa delgada sobre un sustrato no absorbente. Se han omitido las reflexiones múltiples en el sustrato y la luz se muestra en incidencia lejos de la normal para mayor claridad

Si se considera una capa sobre un sustrato semiinfinito para estudiar en primer lugar la transmisión, las intensidades que se transmiten serán

$$\begin{aligned}
 I_{T1} &= I_o T_{01} T_{12} e^{-ad} \\
 I_{T2} &= I_o T_{01} T_{12} R_{12} R_{10} e^{-3ad} \\
 I_{T3} &= I_o T_{01} T_{12} (R_{12} R_{10})^2 e^{-5ad} \\
 I_{T4} &= I_o T_{01} T_{12} (R_{12} R_{10})^3 e^{-7ad}
 \end{aligned}
 \tag{D.5}$$

dando una intensidad transmitida, I_T , que será la suma de todas ellas: $I_T = I_{T1} + I_{T2} + I_{T3} + I_{T4} + \dots$, pudiéndose expresar la transmisión, T_{02} , del medio 0 al medio 2 por la suma de:

$$T_{02} = \frac{\sum I_{Ti}}{I_0} = T_{01} T_{12} e^{-ad} \left[1 + R_{12} R_{10} e^{-2ad} + (R_{12} R_{10} e^{-2ad})^2 + (R_{12} R_{10} e^{-2ad})^3 + \dots \right] \quad [D.6]$$

que se puede calcular aplicando la suma de la serie geométrica infinita

$\sum r^k = \frac{1}{1-r}$ para $r < 1$, condición que se cumple por definición de los R_{ij} y por tanto si ponemos

$$r = R_{12} R_{10} e^{-2ad} < 1$$

se obtiene :

$$T_{02} = \frac{T_{01} T_{12} e^{-ad}}{1 - R_{12} R_{10} e^{-2ad}} \quad [D.7]$$

Para la reflexión, de igual manera, podemos calcular cada una de las intensidades reflejadas que vendrán dadas por:

$$\begin{aligned} I_{R1} &= I_o R_{01} \\ I_{R2} &= I_o T_{01} T_{10} R_{12} e^{-2ad} \\ I_{R3} &= I_o T_{01} T_{10} R_{12}^2 R_{10} e^{-4ad} \\ I_{R4} &= I_o T_{01} T_{10} R_{12}^3 R_{10}^2 e^{-6ad} \end{aligned} \quad [D.8]$$

dando una intensidad reflejada que será la suma de todas ellas $I_R = I_{R1} + I_{R2} + I_{R3} + I_{R4} + \dots$ con lo que tenemos de nuevo otra serie

$$R_{02} = \frac{\sum I_{Ri}}{I_0} = R_{01} + T_{01} T_{10} R_{12} e^{-2ad} \left[1 + R_{12} R_{10} e^{-2ad} + (R_{12} R_{10} e^{-2ad})^2 + (R_{12} R_{10} e^{-2ad})^3 + \dots \right] \quad [D.9]$$

que después de sumar queda

$$R_{02} = R_{01} + \frac{T_{01}T_{10} R_{12}e^{-2ad}}{1 - R_{12}R_{10}e^{-2ad}} \quad [\text{D.10}]$$

De igual manera podemos dar la expresión de R_{20} , cambiando los papeles del medio 2 y del medio 0.

$$R_{20} = R_{21} + \frac{T_{21}T_{12} R_{10}e^{-2ad}}{1 - R_{12}R_{10}e^{-2ad}} \quad [\text{D.11}]$$

Las relaciones encontradas para T_{02} y para R_{02} representan la transmitancia y reflectancia de una capa sobre un sustrato semiinfinito, con la luz incidiendo desde el aire, y la relación R_{20} es la reflectancia entre el medio 2 y el 0 pero con la luz incidente procedente del sustrato. En las expresiones anteriores $T_{01} = T_{10}$ y $R_{01} = R_{10}$, ya que son la reflexión y transmisión en interfases sin absorción, pero si se cambian los papeles de los medios 0 y 2 se obtiene que, aunque T_{02} es igual a T_{20} , R_{02} es distinto de R_{20} .

Las ecuaciones para una capa delgada sobre un sustrato de espesor finito se pueden derivar considerando una estructura cuya reflectancia y transmitancia para la capa de arriba son las de la capa sobre un sustrato semiinfinito, y la reflectancia y transmitancia para la superficie de abajo son las de la interfase sustrato-aire. Para conseguir los valores de R y T en esta segunda superficie se vuelven a utilizar las mismas expresiones [D.7], [D.10] y [D.11], pero ahora es el medio 2 el que juega el papel del 1, y el medio 3 el del 2, y por tanto se reemplazan los valores de R_{01} , T_{01} , R_{10} , T_{10} , R_{12} , T_{12} y R_{21} en las ecuaciones por R_{02} , T_{02} , R_{20} , T_{20} , R_{23} , T_{23} y R_{32} , respectivamente. También se debe cambiar α , que en la relaciones anteriores corresponde a la absorción de la capa, es decir, al medio 1 ($\alpha_1 \neq 0$), por $\alpha = 0$ que es la que corresponde al medio 2, que tiene ahora el papel de la capa, pero que a diferencia del caso anterior no absorbe, ($\alpha_2 = 0$). Con estas sustituciones se obtiene:

$$T = \frac{T_{23}T_{02}}{1 - R_{20}R_{23}} \quad [\text{D.12}]$$

en donde T_{02} y R_{20} vienen dados por las expresiones [D.7] y [D.11] respectivamente. Sustituyendo estos valores y simplificando la expresión queda:

$$T = \frac{(1 - R_{01})(1 - R_{12})(1 - R_{23}) e^{-ad}}{(1 - R_{12}R_{23}) - (R_{01}R_{12} + R_{01}R_{23} - 2R_{01}R_{12}R_{23}) e^{-2ad}} \quad [\text{D.13}]$$

Los métodos para determinar α a partir de [D.13], requieren, o bien una medida independiente del índice de refracción, n , con lo que se calculan los coeficientes R_{ij} , o bien hacer ciertas suposiciones para el análisis de los datos. Cuando la diferencia en la parte real del índice de refracción, entre la capa y el sustrato es despreciable y no hay reflexiones en la interfase capa sustrato, se puede hacer $R_{01}=R_{23}$ y $R_{12}=0$ con lo que quedaría

$$T = \frac{(1 - R_{01})^2 e^{-ad}}{1 - R_{01}^2 e^{-2ad}} \quad [\text{D.14}]$$

Cuando se mide la transmisión de capas de a-Si sobre silicio, en incidencia normal, se hace una hipótesis más fuerte tomando $R_{01}=0$ y se considera, experimentalmente, la absorción a frecuencias por debajo de 1200 cm^{-1} que presenta el silicio cristalino (c-Si) usado como sustrato, dividiendo la transmisión de la muestra por la del sustrato sin capa y multiplicando por la transmisión del c-Si libre de absorción ($T_{\text{c-Si}} = 0.54$). Se presupone, para todo ello, que la absorción del sustrato no resulta modificada por la presencia de la capa.

Bajo todas estas suposiciones, finalmente se suele aplicar directamente^[4] la relación dada por la ley de Lamber-Beer

$$T \propto e^{-ad} \quad [\text{D.15}]$$

para obtener la constante de absorción, α , en capas de a-Si.

Con estas consideraciones, de la medida de la transmitancia de la capa, conocido el espesor de la misma se puede calcular el coeficiente de absorción, α , para infrarrojos en función de la frecuencia. Esta medida de α puede utilizarse para dar una estimación del número de enlaces por unidad de volumen presentes en la capa. Con ello se puede comparar en muestras de diferente espesor la variación de esta constante característica conforme variamos alguno de los parámetros de crecimiento de las capas.

Por otro lado es conocido^[5] que los métodos descritos por BCC y CL causan sobrestimación o infravaloración del coeficiente de absorción en muchas situaciones experimentales. Una sobreestimación de α es característica si el espesor de la capa es menor que un valor crítico (d_{\min}). Para $d > d_{\min}$ el error en el coeficiente de absorción es usualmente menor que el 10%. Por debajo de d_{\min} , el error en α aumenta conforme d decrece. El máximo error, que ocurre en el límite $d \rightarrow 0$, se incrementa con el índice de refracción de la capa y es $\approx 70\%$ para a-Si:H. El valor de d_{\min} decrece conforme el índice de refracción de la capa y la frecuencia del modo vibracional se incrementa. Para dar un número, se puede decir que el contenido de hidrógeno, determinado a partir del modo *waving* de absorción en 640 cm^{-1} , resulta sobrestimado si d es menor que $1 \mu\text{m}$.

Otras fuentes de error en las medidas surgen por el hecho de que el sustrato de silicio cristalino siempre presenta una delgada capa de óxido nativo ($\approx 20 \text{ \AA}$) tanto en la superficie superior como en la inferior, cuyos efectos se han ignorado para obtener las relaciones dadas anteriormente.

En la figura D.2 se muestra el aspecto que presentan los espectros experimentales de una misma muestra cuando se miden en transmisión y en reflexión.

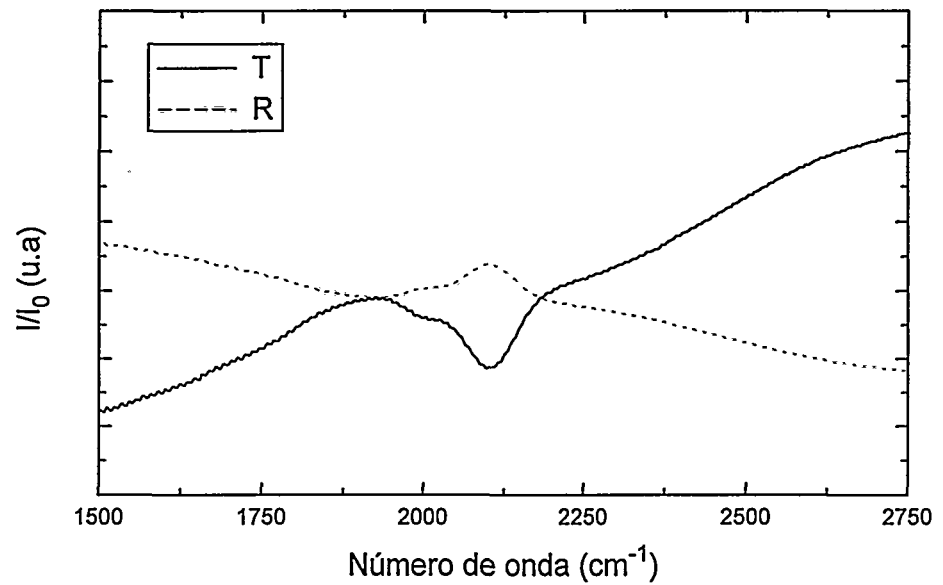


Figura D.2.- Espectros FTIR tomados en transmisión (T) y en transmisión-reflexión (R) sobre muestras con la misma capa de a-Si depositada.

En transmisión se mide la señal que llega al detector después de atravesar la estructura aire/capa/sustrato y se refiere a la intensidad que llega al detector después de atravesar el sustrato desnudo, sin capa depositada.

En lo que se ha llamado transmisión reflexión se mide la intensidad que llega al detector después de reflejarse en la estructura aire/capa/sustrato referida a la intensidad reflejada por aire/sustrato. Esta medida da la absorción que sufre la luz en su transmisión a través de la capa después de múltiples reflexiones en las interfases.

Lo más importante y que primero llama la atención es que ambos espectros llevan la misma información. Se observan las mismas bandas, tanto en reflexión como en transmisión, siendo la posición de los picos la misma y aunque aparecen con mayor altura los picos en el espectro de transmisión, las áreas relativas respecto al área del pico más importante son idénticas en transmisión y en

transmisión-reflexión.

Otra característica que llama la atención en la figura D.2 es que las bandas de absorción aparecen en el espectro de transmisión hacia abajo, como cabe esperar ya que se mide la luz que llega al detector y por tanto falta la absorbida por la capa. Sin embargo las bandas correspondientes en el espectro de transmisión-reflexión aparecen hacia arriba. Esto puede entenderse si se considera que cerca de las bandas de absorción fuertes la reflexión es mayor. Para dar a esta explicación una argumentación más matemática se reescribe la expresión [D.10] haciendo $T_{01}=T_{10}$, $R_{01}=R_{10}$ y además como en la interfase no se está considerando absorción se puede poner $T_{01}=(1 - R_{01})$ con lo que queda

$$R_{02} = R_{01} + \frac{T_{01}^2 R_{12} e^{-2ad}}{1 - R_{12} R_{01} e^{-2ad}} = \frac{R_{01}(1 - R_{12} R_{01} e^{-2ad}) + (1 - R_{01})^2 R_{12} e^{-2ad}}{1 - R_{12} R_{01} e^{-2ad}} \quad [\text{D.16}]$$

$$R_{02} = \frac{R_{01} + R_{12} e^{-2ad}(1 - 2R_{01})}{1 - R_{12} R_{01} e^{-2ad}}$$

Escrito de esta manera se observa que si $R_{01} > 0.5$ la información del espectro, relacionada con la absorción de la capa, cambia de signo. De nuevo, si se aproxima el denominador a uno, la información de la absorción de la capa vendrá en el segundo término del numerador. Este valor, aunque muy pequeño, es perfectamente detectable con los espectrómetros interferenciales de infrarrojos en transformada de Fourier que se usan actualmente. Los valores de R_{01} y R_{12} cuando la capa presenta absorción no son calculables con las relaciones de Fresnel exclusivamente y por ello no se podrán aplicar las expresiones [D.16] y [D.10] para obtener el coeficiente de absorción. Para estimar en este caso el valor de α , se considerará que el espectro de IR medido incluye la información de la absorción de la capa superpuesta con un fondo, cuyo valor depende de los coeficientes R_{ij} , pero que en principio no importa, siempre que se ingenie alguna manera de eliminarlo, y así quedarse sólo con la información del espectro que depende de la

absorción de la capa.

D.2.- Cálculo de los enlaces presentes en el material

La espectroscopía de IR se ha usado tradicionalmente para conocer los enlaces que estaban presentes o no en un determinado material, identificando la posición de las bandas que aparecen en el espectro y asociándolas a los modos vibracionales que vienen caracterizados por una frecuencia de oscilación determinada. A estos efectos vemos que podemos utilizar indistintamente transmisión o transmisión-reflexión.

Recuperando la discusión referente a los espectros experimentales, la primera manipulación que se suele realizar es la sustracción de la línea base que claramente presentan los espectros tanto de transmisión como de reflexión. Se puede utilizar una línea base local para cada banda o manualmente tratar de ajustar una línea de base para todo el espectro.

En la figura D.3 se muestra el resultado de realizar la eliminación de la línea de base en todo el espectro punto a punto, de una manera interactiva, gracias al software asociado al espectro de IR. Indudablemente una sustracción de una línea base inadecuada puede afectar dramáticamente el espectro, por lo que debe realizarse con cuidado. Esta operación viene a representar en el espectro de transmisión una variación de las constantes que preceden a la exponencial en la expresión [D.10] y que a veces se realiza matemáticamente^[5] dividiendo el espectro tomado, T , entre la transmitancia libre de absorción del c-Si. En el espectro de reflexión la eliminación de la línea de base es de alguna manera equivalente a considerar que la luz reflejada que medimos, R , viene dada por la ecuación [D.16] incluyendo la información de absorción de la capa superpuesta a una información que no depende de la absorción de IR. Al quitar la línea de base se elimina la información que no interesa y se deja, como único término que

proporciona información al espectro, el comportamiento exponencial.

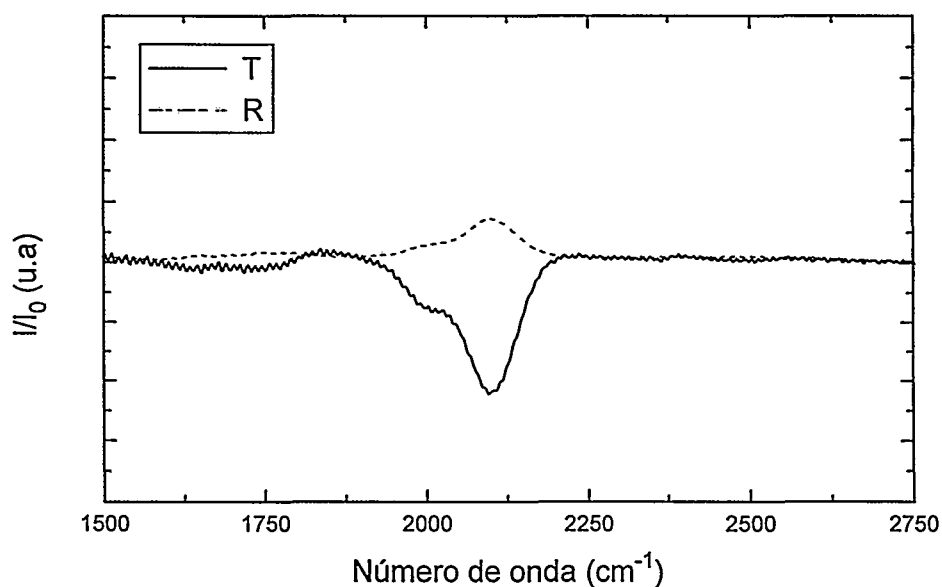


Figura D.3.- Espectros en transmisión y en transmisión-reflexión de la figura D.2 después de quitar la línea de base

Después de estas manipulaciones parece claro que el espectro debe entenderse más bien como un medio para obtener comportamientos. De los diferentes datos que de él se obtengan, de manera relativa y sólo muy especialmente se podrán dar números absolutos.

Partiendo de los espectros de la figura D.3 se puede realizar un estudio del área que presenta cada una de las bandas respecto al área de la banda mayor que corresponde al del pico más importante presente en el espectro. Para ello se ajusta la medida, bien sea de transmisión o reflexión, mediante una suma de Gaussianas en posiciones fijas, tal y como se muestra en la figura D.4 (donde se ha realizado el ajuste para la muestra en transmisión-reflexión).

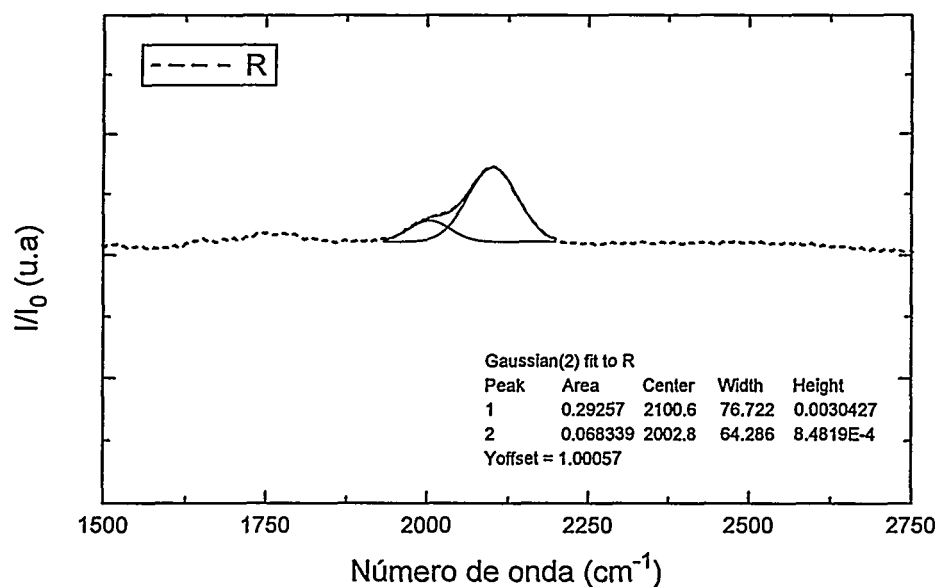


Figura D.4.- Ajuste mediante suma de Gaussianas (2) del espectro FTIR tomado en transmisión-reflexión sobre un sustrato de Si con una capa de a-Si depositada encima

Además del espectro, se muestra en línea continua el ajuste conseguido mediante la suma de varias gaussianas (2), así como las gaussianas que formarían cada uno de los picos del espectro. La expresión para cada una de las gaussianas empleadas en el ajuste es

$$\frac{A}{w} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int e^{-\frac{2(x-x_c)^2}{w^2}} dx \quad [D.17]$$

y por tanto los parámetros que caracterizan a estas Gaussianas son x_c que da la posición del pico central, w como la anchura a media altura de la Gaussiana y A para el área debajo de la curva.

El criterio de ajuste debe conseguir que las Gaussianas más importantes aparezcan en los picos principales que tiene el espectro. Como se indica en la figura, para ajustar el espectro entre 1900 y 2200 cm^{-1} se han considerado dos

gaussianas. Al estar el pico principal en torno a 2100 cm^{-1} , se escoge como término principal del ajuste una Gaussiana centrada en 2100 cm^{-1} y que se corresponda con la mayor área de la zona del espectro que se está ajustando. De esta manera se fija la anchura, w , de la Gaussiana principal. Para el ajuste de la asimetría que aparece como un hombro a la izquierda, en el lado de números de onda menores, se ha considerado otra Gaussiana más en 2000 cm^{-1} . La elección de estos números de onda para fijar las posiciones de las Gaussianas se justifica por el tipo de enlaces que se espera que aparezcan en la capa, teniendo en cuenta los precursores que se emplean en la deposición. Aquí, estas posiciones corresponden a los modos *stretching* del enlace Si-H.

Casi siempre se ha utilizado la relación entre áreas para compararla con medidas de elipsometría que daban el porcentaje de composición de la capa. En este punto, se debe tener en cuenta que aunque hay bandas con muy poca área en el espectro de infrarrojos, éstas pueden ser muy importantes dependiendo de la zona del espectro donde aparecen; esto es, su dependencia con la absorptividad específica a la radiación de IR. Por lo tanto, para calcular el número de enlaces correspondientes a una banda, se necesita la absorptividad a esa frecuencia de infrarrojos del enlace en cuestión, siendo necesaria una técnica de caracterización paralela que nos de la concentración de átomos correspondientes al enlace y así deducirla, o bien tomar de la literatura valores que se han estimado en condiciones experimentales parecidas.

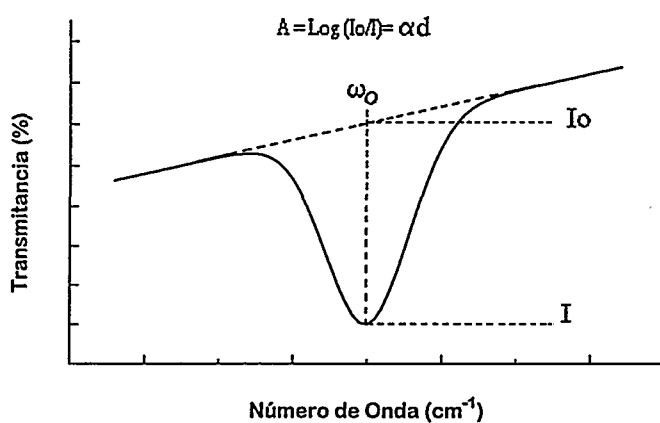
A mayor espesor de la capa crecida se tendrá un mayor número de enlaces y, como consecuencia, una mayor intensidad en el espectro de IR. Como sería conveniente comparar los espectros de alguna manera independiente del espesor, otro tipo de aproximación que se ha realizado consiste en calcular una pseudo-constante de absorción de la capa, α , de forma aproximada y que incluya la dependencia con el espesor. Para transmisión es fácil de solucionar, ya que se sabe que la señal medida tiene un comportamiento con $e^{-\alpha d}$. En reflexión, bajo las consideraciones que se han mencionado con anterioridad, se ha propuesto una

dependencia del espectro después de sustraer la línea base con $e^{-2\alpha d}$. Conocido el espesor, con la estimación de esta α , se sigue el comportamiento relativo de la serie de muestra independiente del mismo y además se obtiene una magnitud, α , que en transmisión es más o menos correcta, y en reflexión lo es de manera aproximada.

En la figura D.5 se muestra el criterio seguido para estimar α , a partir de un espectro de transmitancia. Al considerar I_0 como se explica en la figura, deja de tener sentido utilizar exactamente la expresión [C.7] con los valores correspondientes de R_{ij} y T_{ij} , aplicándose la aproximación:

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \alpha d \quad [\text{D18}]$$

siendo A la absorbancia de la capa y α la constante de absorción.



*Figura D.5.- Interpretación de una banda de absorción de infrarrojos^[6].
A es la absorbancia, α la constante de absorción y d el espesor de la capa.*

En transmisión-reflexión se considera el mismo tipo de aproximación. Al elegir I_0 de la misma manera, se puede simplificar el comportamiento indicado por la expresión C6, quedando la dependencia con la exponencial $e^{-2\alpha d}$.

La expresión empleada en este caso para la estimación de α es la aproximación:

$$A = \text{Log} \frac{I}{I_0} = 2\alpha d \quad [\text{D.19}]$$

de nuevo obviando los valores de R_{ij} .

Dependiendo del error introducido por esta serie de aproximaciones en la interpretación de la medida experimental, se puede o no, seguir extrayendo magnitudes absolutas de los espectros de IR realizados. Así no es raro ver en la literatura, empleando hipótesis como las planteadas anteriormente, la forma de obtener el número de enlaces presentes en el material, utilizando la expresión:

$$N = \int A_s(\nu) \frac{\alpha(\nu)}{\nu} d\nu \quad [\text{D.20}]$$

Donde ν es el número de onda y A_s es una constante característica (*Fuerza de absorción*) de cada modo de vibración. Para obtener el número de enlaces que corresponden a una banda de absorción se utiliza

$$N = \frac{A_s}{\nu_0} \int \alpha(\nu) d\nu \quad [\text{D.21}]$$

con A_s el recíproco de la sección eficaz del modo vibracional dado, ν_0 el número de onda que corresponde al centro de la banda y $\alpha(\nu)$ el coeficiente de absorción estimado. Los valores para A_s se tomarán de la literatura. Para los modos *stretching* del Si-H hay bastantes estudios^[7,8], que en capas amorfas crecidas por plasmas de diferentes tipos coinciden en dar como valores de estas constantes

$$\begin{aligned} A_s(\text{Si-H}) &= 7.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2} && \text{para } 2000 \text{ cm}^{-1} \\ A_s(\text{Si-H}) &= 2.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2} && \text{para } 2100 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Estos valores pueden tomarse con ciertas garantías, dado que han sido determinados con una técnica auxiliar, independiente de la medida IR, para capas depositadas por plasmas con condiciones de trabajo experimental comparables a las utilizadas en el presente trabajo.

Como únicamente se conocen los valores de estas constantes para los modos *stretching* de vibración, sólo cuando aparezcan estas bandas se podrá estimar la densidad de enlaces.

En cualquier caso, las concentraciones de enlaces, deducidas de los espectros FTIR, que se dan en el presente trabajo deben considerarse, sólo a efectos de poder contrastar comportamientos relativos y no como valores absolutos. Se han empleado numerosas aproximaciones y algunas de ellas no son fáciles de justificar de una manera rigurosa.

D.3.- Bibliografía

- [1] F.J. Gómez Arribas. Tesis Doctoral "Estudio de aleaciones silicio-carbono depositadas mediante técnicas asistidas por plasma de resonancia ciclotrón de electrones". Dpto. de Física aplicada, Universidad Autónoma de Madrid (Octubre 1996).
- [2] Brodsky, Cardona and Cuomo, Phys. Rev. B 16, 3556 (1977).
- [3] Connel y Lewis, Phys. Status Solidi (b) 60, 291 (1973).
- [4] L. Mafagas et al, J. of Non-Cryst. Solids 139, 146 (1992).
- [5] N. Maley, Phys. Rev. B 46, 2078 (1992).
- [6] Landford et al., J. Appl. Phys. 49, 2473 (1978).
- [7] D.K. Basa and F.W. Smith, Thin Solid Films 192, 121 (1990).
- [8] K. Mui, D.K. Basa and F.W. Smith, Phys. Rev. B 25, 8089 (1987).